

ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ - ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

1. Εισαγωγή στην Υπερμοριακή Χημεία (Σύντομη ανασκόπηση- Υπερμοριακά συστήματα – παραδείγματα - Βασικές αρχές, ορολογία και ορισμοί)
2. Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις
3. Χημεία Μοριακής αναγνώρισης (Ξενιστή – Ξενιζομένου)
4. Κατευθυντήριες δυνάμεις σχηματισμού υπερμοριακών συστημάτων (Driving Forces) - Βιολογικά υπερμόρια
5. Κυκλοδεξτρίνες - προϊόντα εγκλεισμού με κυκλοδεξτρίνες
6. Κρυσταλλογραφική ανάλυση υπερμοριακών συστημάτων
7. Βάσεις δεδομένων – μελέτη ηλεκτρονικών αρχείων δομής υπερμοριακών συστημάτων
8. Δομή – Αρχιτεκτονική υπερμοριακών συστημάτων
9. Υπολογιστικά προγράμματα μελέτης υπερμοριακών συστημάτων - Βιολογικά υπερμόρια
10. Εισαγωγή στη νανοτεχνολογία
11. Μοριακές μηχανές-μοριακοί διακόπτες

Η Υπερμοριακή Χημεία είναι:

- Η Χημεία της συναρμογής μορίων και των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων
(The chemistry of molecular assemblies and of the intermolecular bond)
(J.-M. Lehn 1987)
- Η Χημεία πέρα από τα μόρια
- Η Χημεία των μη-ομοιοπολικών δεσμών
- Τα υπερμοριακά συστήματα είναι σχετικά με τα μόρια και τους διαμοριακούς δεσμούς ότι και τα μόρια σχετικά με τα άτομα και τον ομοιοπολικό δεσμό

Ο Σκοπός της Υπερμοριακής Χημείας είναι:

- Η μελέτη των υπερμοριακών συστημάτων και των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων
- Σύνθεση, ιδιότητες, εφαρμογές κλπ των υπερμοριακών συστημάτων.

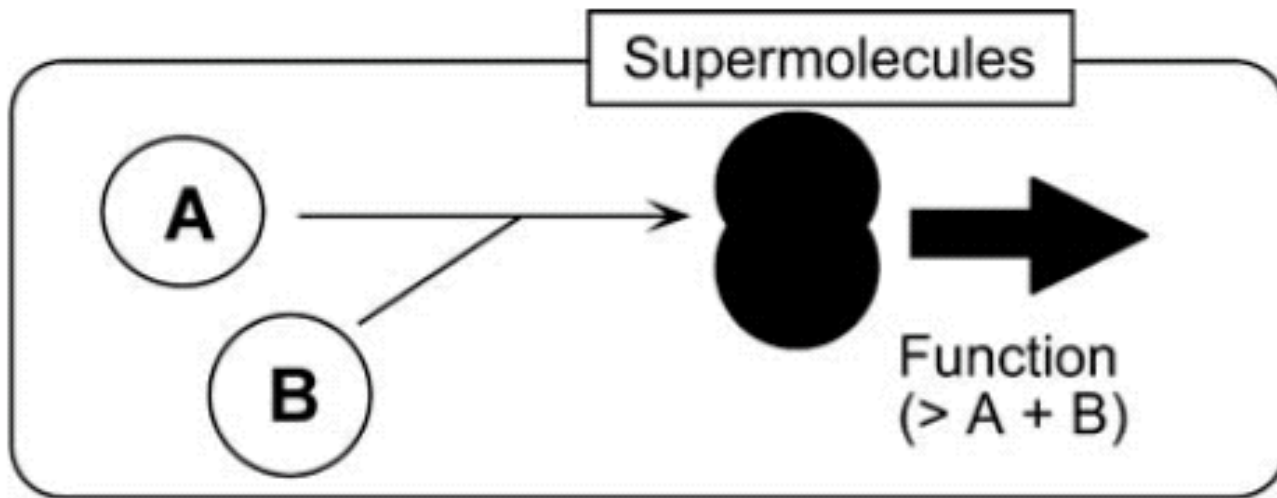
“Where nature finishes producing its own species, man begins, using natural things and with the help of this nature, to create an infinity of species.”

Leonardo da Vinci

Η υπερμοριακή χημεία δίνει έμφαση στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μερών που συγκροτούν τα υπερμόρια και στις λειτουργικές δομές που αναδύονται από αυτές τις συσχετίσεις καθώς και στις δυναμικές αλληλεπιδράσεις αυτών των δομών με το περιβάλλον.

Concept: good team is greater than the sum of its parts

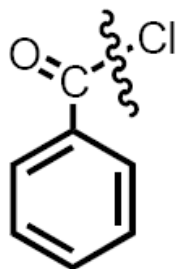
Σκοπός της Υπερμοριακής Χημείας: Η οργάνωση μιας ομάδας της οποίας η απόδοση να είναι σημαντικά καλύτερη από το άθροισμα των αποδόσεων των μελών της.



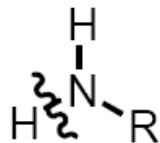
JM Lehn: Ένα υπερμόριο (supermolecule) είναι μια οργανωμένη σύνθετη οντότητα (organised, complex entity) που προκύπτει από την ένωση 2 ή περισσότερων χημικών ειδών (chemical species) με διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Σύγκριση Οργανικής και Υπερμοριακής Σύνθεσης

Chemical Bonds Broken



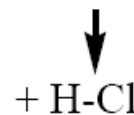
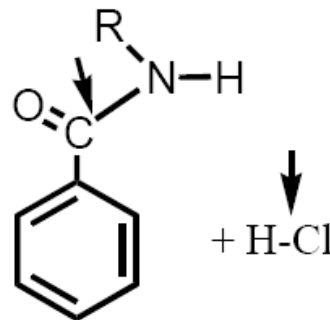
+



Organic Synthesis

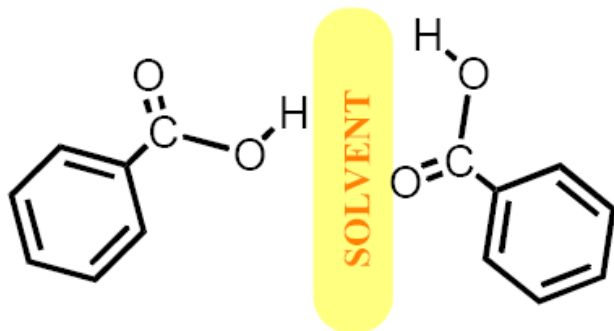


Chemical Bonds Formed



Molecule

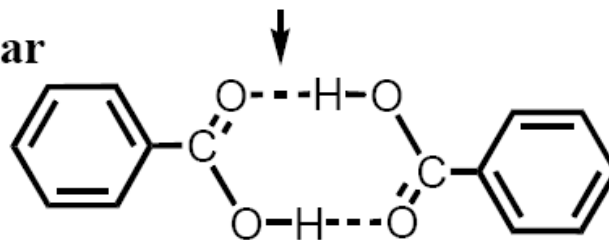
Intermolecular Bonds Broken



**Supramolecular
Synthesis**



Intermolecular Bond Formed

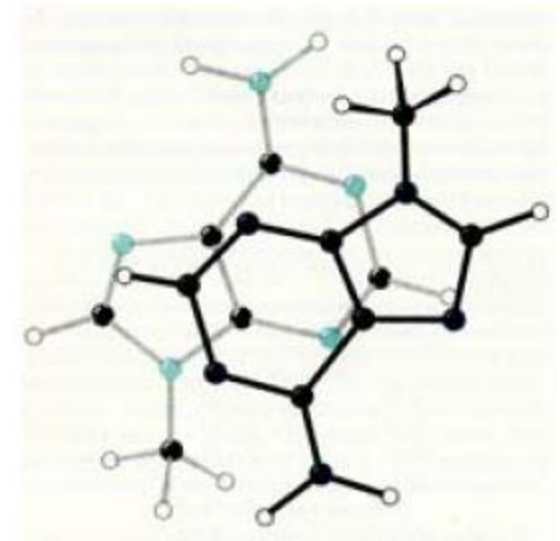
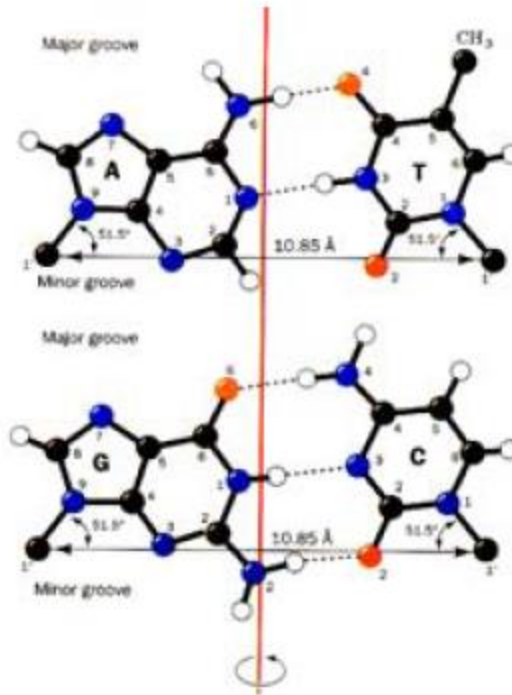
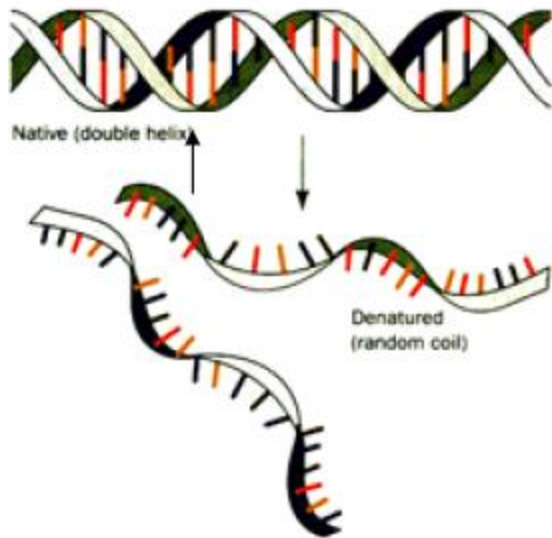


Supramolecule

Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

I. DNA

Η δομή της διπλής έλικας προκύπτει από το συνδυασμό των δύο αντιπαράλληλων ελικοειδών πολυνουκλεοτιδικών αλυσίδων οι οποίες συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ ζευγών βάσεων

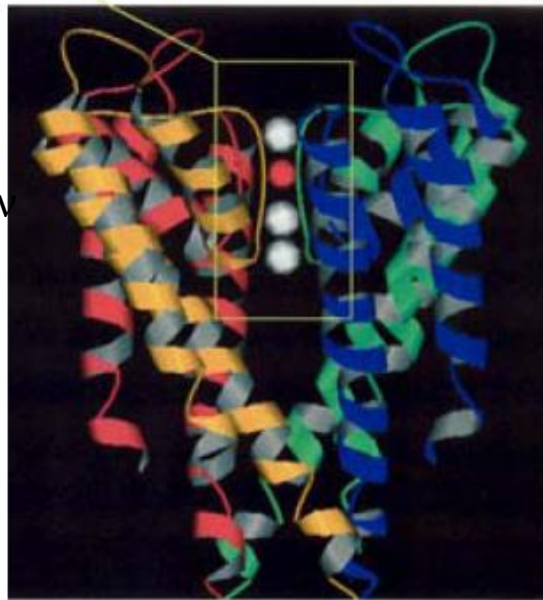


Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

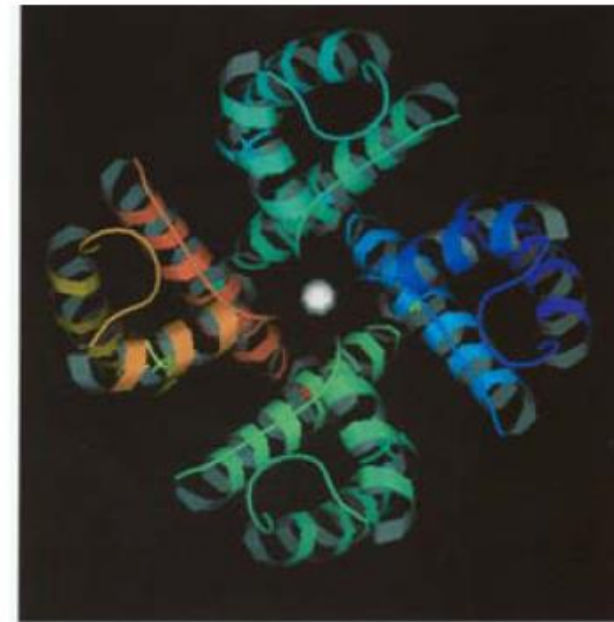
II. K^+ κανάλια

Ο ρόλος των καναλιών κατιόντων είναι να δημιουργούν και να κατευθύνουν τα ηλεκτρικά σήματα που γίνονται αιτία π.χ. να συστέλλονται οι μύες, να χτυπά η καρδιά και να σκέφτεται το μυαλό...

Extracellular
media
↑ K^+ out



↑ K^+ in
cytoplasm

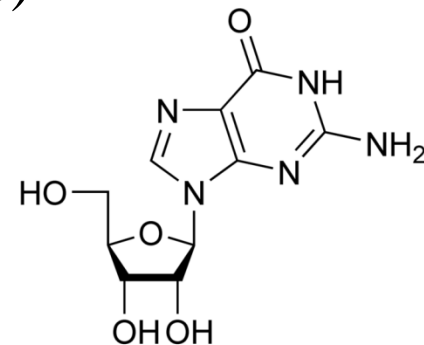


Οι ολοκληρωμένες πολυμερείς μεμβρανικές πρωτεΐνες που ρυθμίζουν την ταχύτατη και με εκλεκτικότητα κίνηση των ιόντων K^+ από το κυτταρόπλασμα στο εξωκυτταρικό μέσο. Ο σχηματισμός κατάλληλων «πόρων» μεγέθους που να ταιριάζει αποκλειστικά σε αυτό των K^+ είναι αποτέλεσμα μιας αυτο-οργάνωσης (self-assembly process) σε ένα υπερμοριακό σύστημα

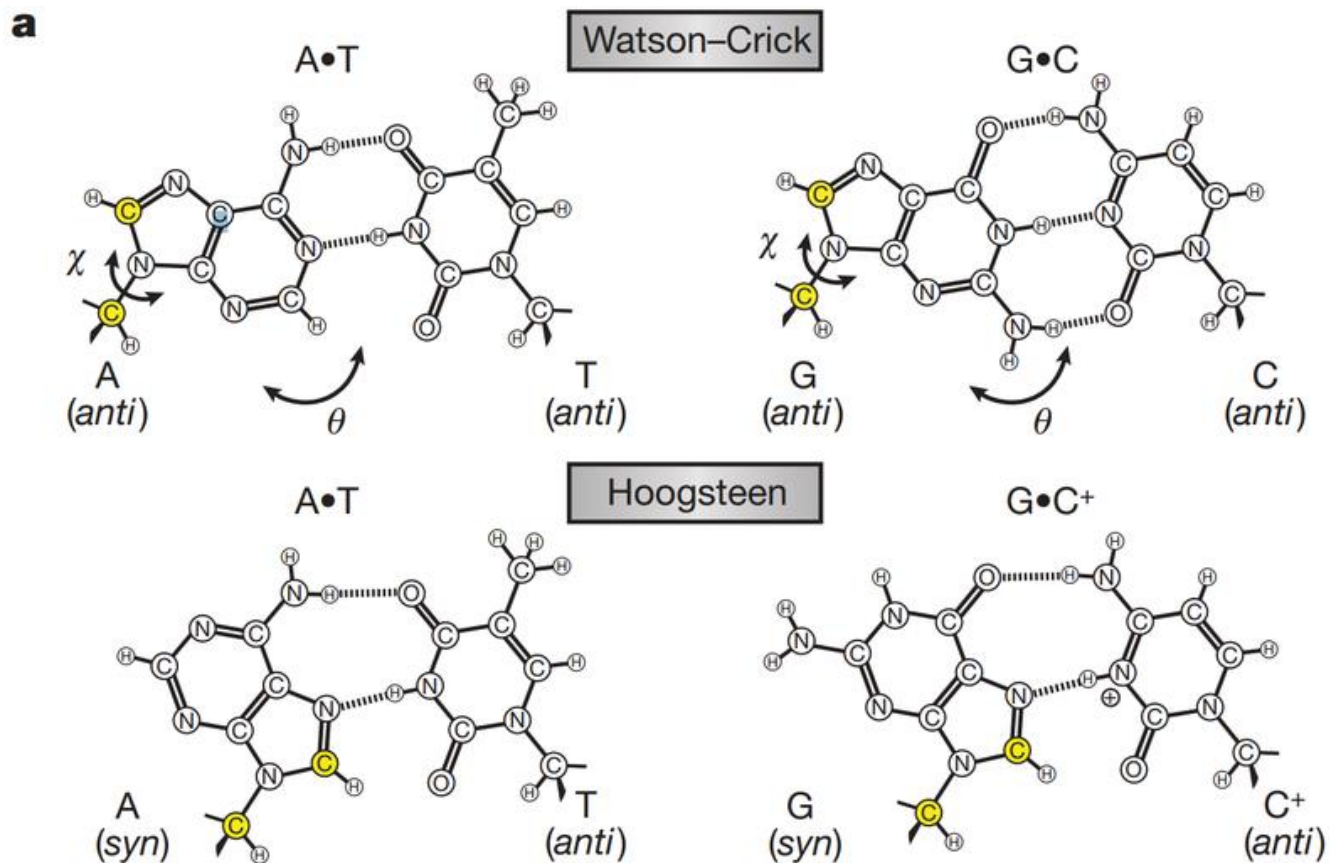
Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

III. Τετράδες γουανοσίνης (G-quartets)

Κατάλοιπα γουανοσίνης μπορούν να συνδυαστούν (με Hoogsteen H-bonding) προς σχηματισμό κυκλικών τετραμερών γνωστών ως G-Τετράδες (G-quartets).



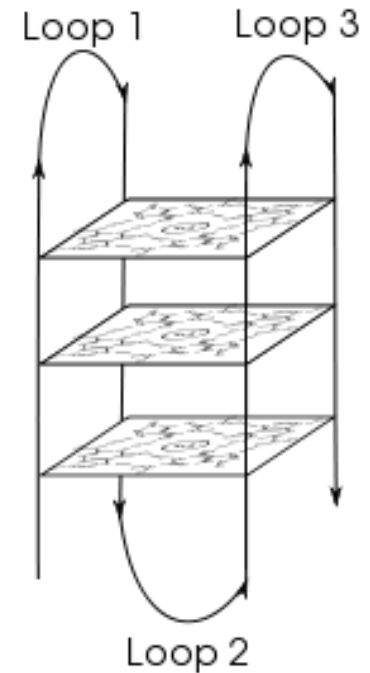
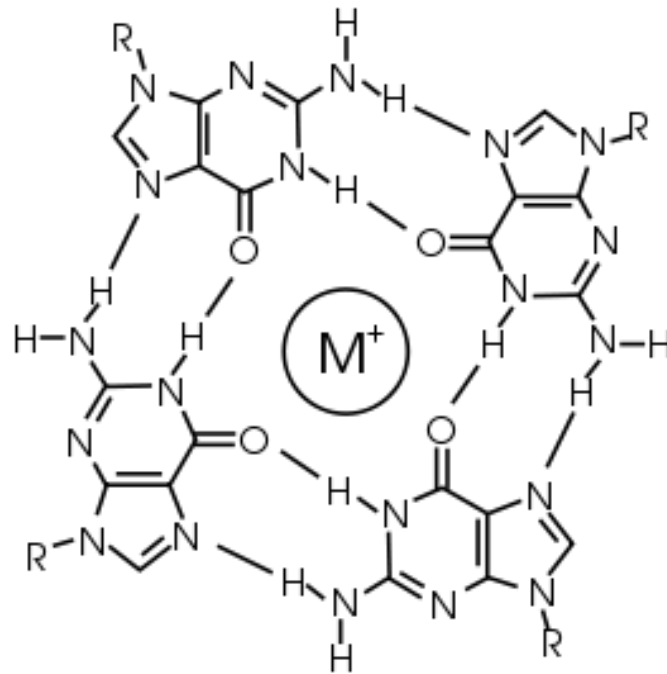
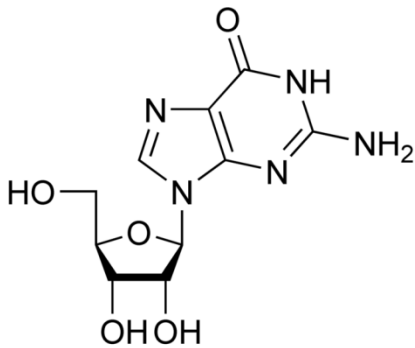
Chemical structures for Watson-Crick and Hoogsteen A•T and G•C+ base pairs. The Hoogsteen geometry can be achieved **by purine rotation around the glycosidic bond (χ) and base-flipping (θ)**, affecting simultaneously C8 and C1' (yellow)



Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

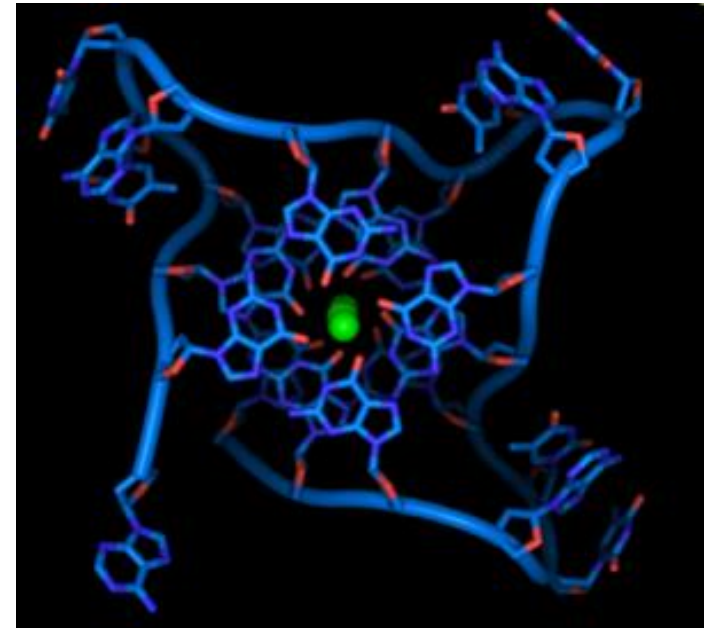
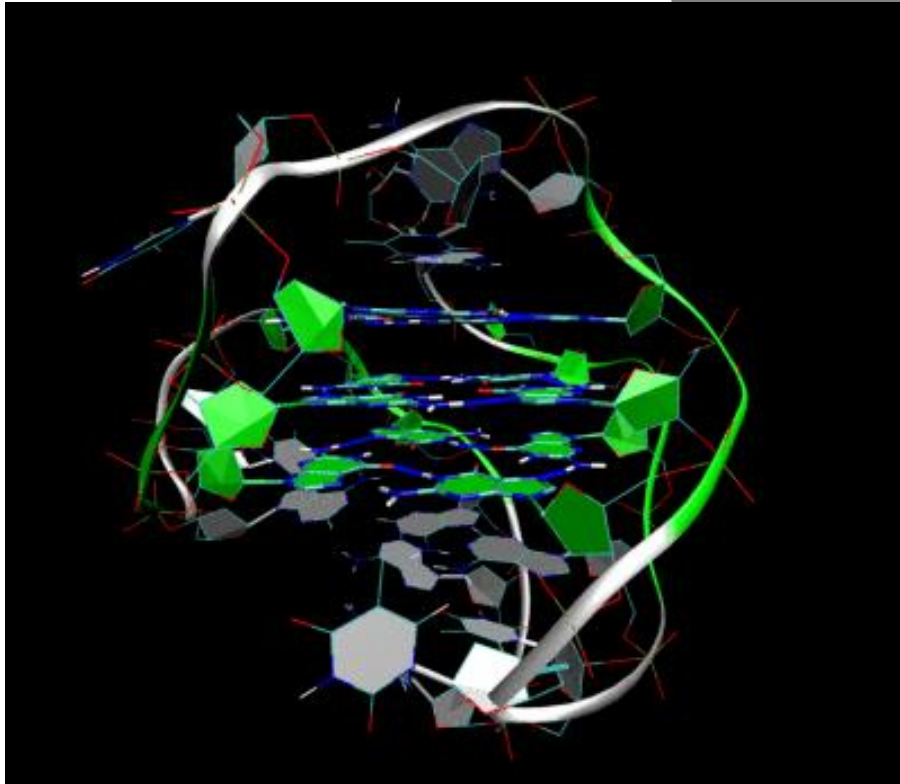
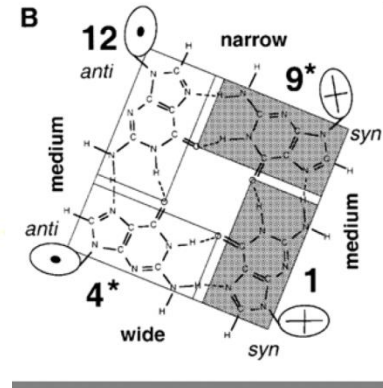
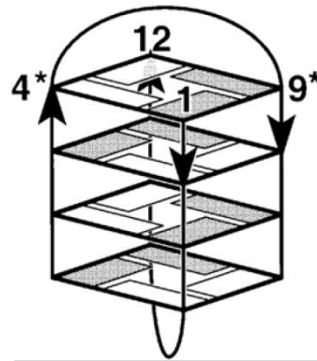
III. Τετράδες γουανοσίνης (G-quartets)

Κατάλοιπα γουανοσίνης μπορούν να συνδυαστούν (με Hoogsteen H-bonding) προς σχηματισμό κυκλικών τετραμερών γνωστών ως G-Τετράδες (G-quartets).



Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

III. Τετράδες γουανοσίνης (G-quartets)

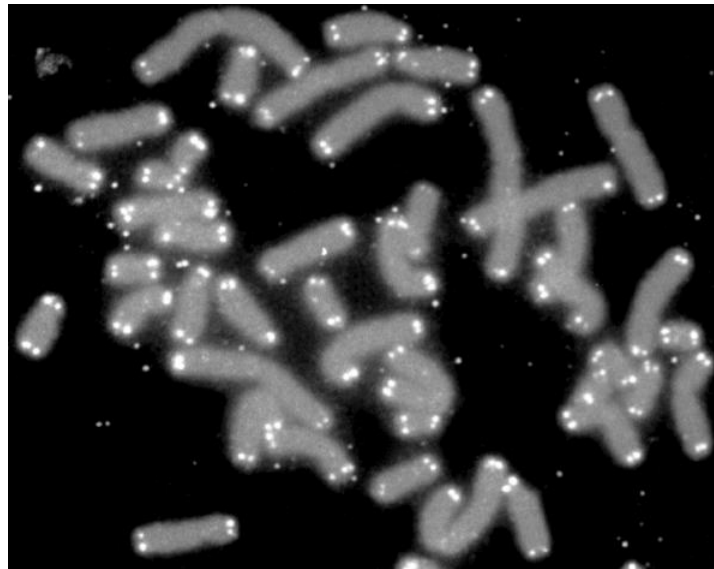


Structure of parallel quadruplexes that can be formed by human telomeric DNA

Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

III. Τετράδες γουανοσίνης (G-quartets)

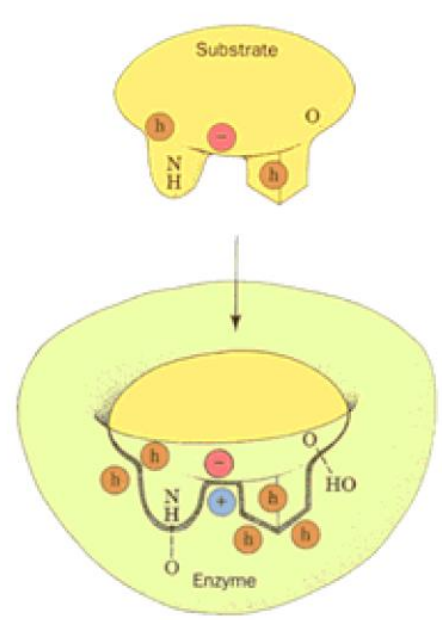
Αυτό παρατηρείται στα τελομερή. Ένα τελομερές είναι μια περιοχή επαναληπτικού DNA στο τέλος των χρωμοσωμάτων που προστατεύει το τελείωμα του χρωμοσώματος από την καταστροφή. Η αλληλουχία στα τελομερή διαφέρει από είδος σε είδος αλλά γενικά μια αλυσίδα τους είναι «πλούσια» σε γουανοσίνη. Αυτές οι G-rich αλληλουχίες μπορούν να σχηματίσουν four-stranded δομές (G-quadruplexes), όπου οι τετράδες των G-βάσεων συγκροτούνται σε επίπεδο και μετά στοιβάζονται η μια πάνω στην άλλη με ιόντα Na ή K ανάμεσα στα επίπεδα quadruplexes.



Human chromosomes (grey) capped by telomeres (white)

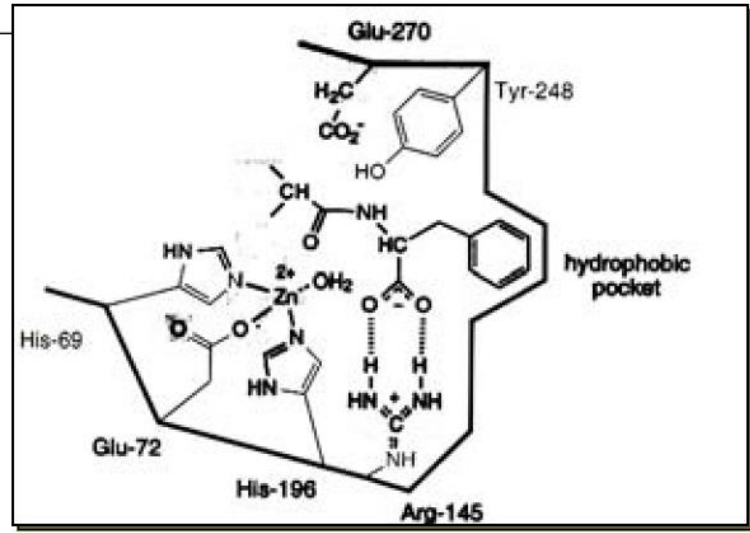
Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

IV. Ένζυμα



Example: Active site of carboxypeptidase-A comprises:

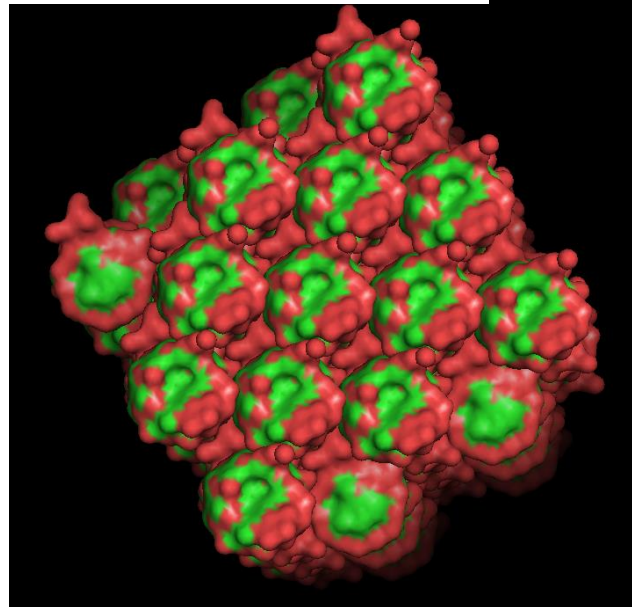
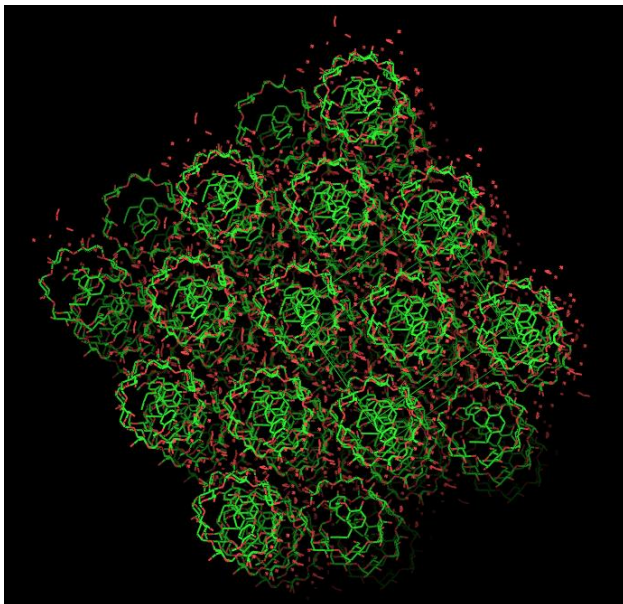
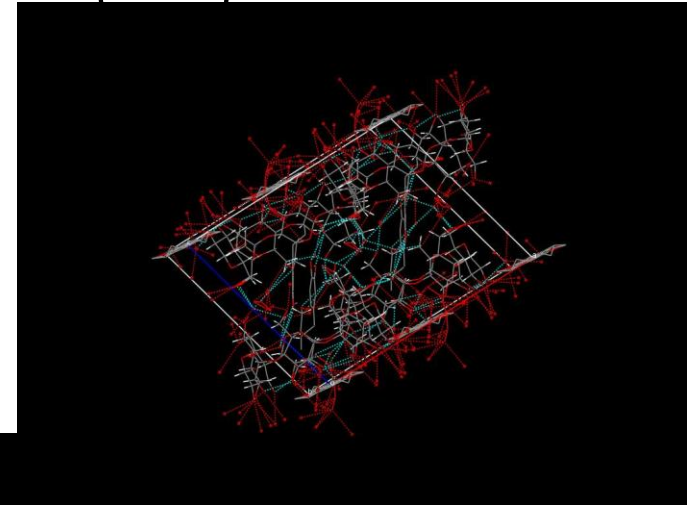
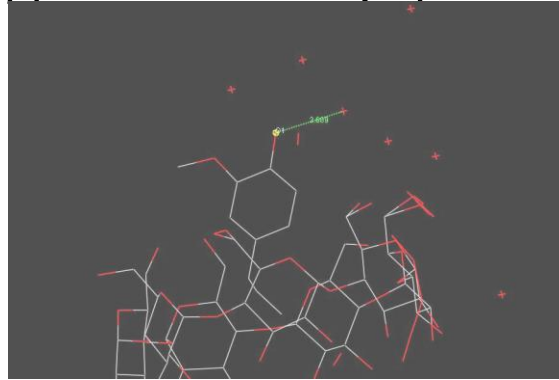
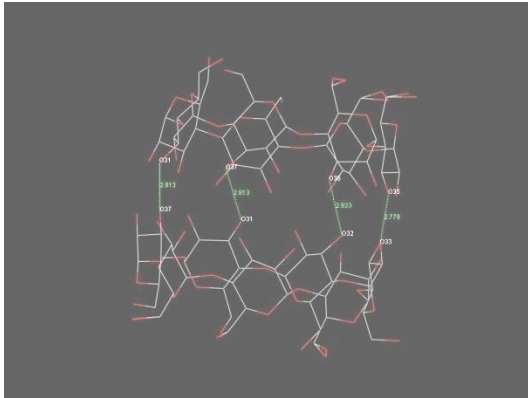
- {(His)₂(Glu)Zn(OH₂)} unit
- Substrate Binding Pocket



Παραδείγματα σημαντικών Υπερμοριακών Συστημάτων

V. Κρύσταλλοι (υγροί, στερεοί)

Ο Κρύσταλλος είναι μια υπερμοριακή οντότητα σχηματισμένη από εκατομμύρια μορίων σε μια περιοδική διάταξη που επιτυγχάνεται μέσω των λεπτών ισορροπιών των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων



The Single Crystal as a Super Molecule;
C. Pascard.

Crystallography of Supramolecular Compounds

Proceedings of the NATO Advanced Study Institute

Series: [NATO Science Series C](#), Vol. 480

Tsoucaris, Georges; Atwood, J.L;

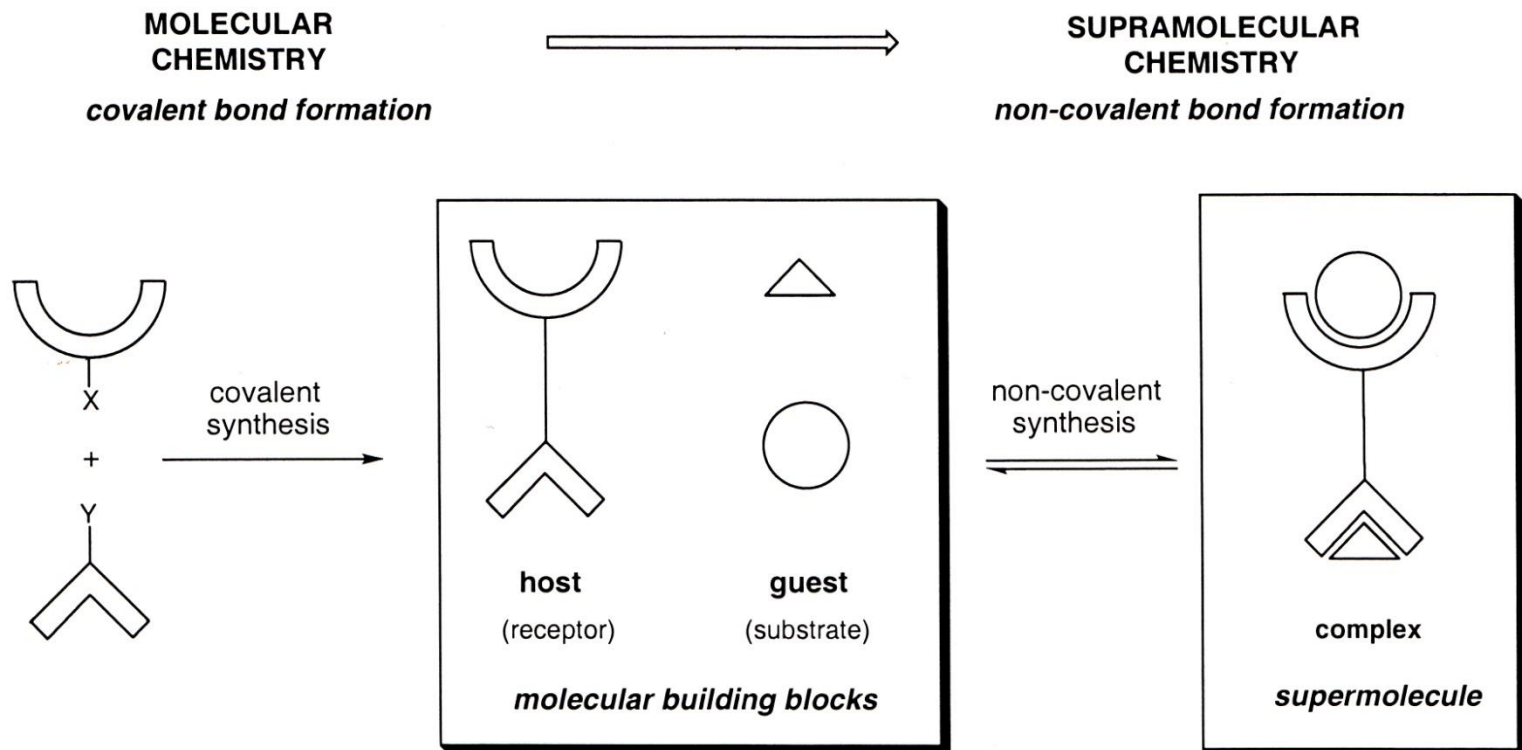
Lipkowsky, Janusz (Eds.) 1996, pp.127-

141

Βασικές αρχές, ορολογία και ορισμοί

- Διάφορα μοριακά συμπλέγματα είχαν αναγνωρισθεί και μελετηθεί αρκετό καιρό πριν. Ενδεικτικά, ο όρος "**übermoleküle**", δηλ. υπερμόριο (supermolecule) εισήχθη στα μέσα της δεκαετίας του '30 για να περιγράψει οντότητες υψηλότερης οργάνωσης.

- Τα μέρη που αποτελούν τα υπερμοριακά συστήματα ονομάζονται **υποδοχέας** (ρ, receptor) και **υπόστρωμα** (σ, substrate). Το υπόστρωμα είναι συνήθως το μικρότερο τμήμα (component) του συστήματος και είναι αυτό που θεωρούμε ότι προσδένεται με κάποιον τρόπο στον υποδεχέα. (Οι όροι δανείζονται από τη βιολογία. Ο όρος ligand, αν και χρησιμοποιείται ευρέως, είναι λιγότερο κατάλληλος εξαιτίας της αμφίσημης χρήσης του και για τα δύο μέρη του συμπλέγματος)

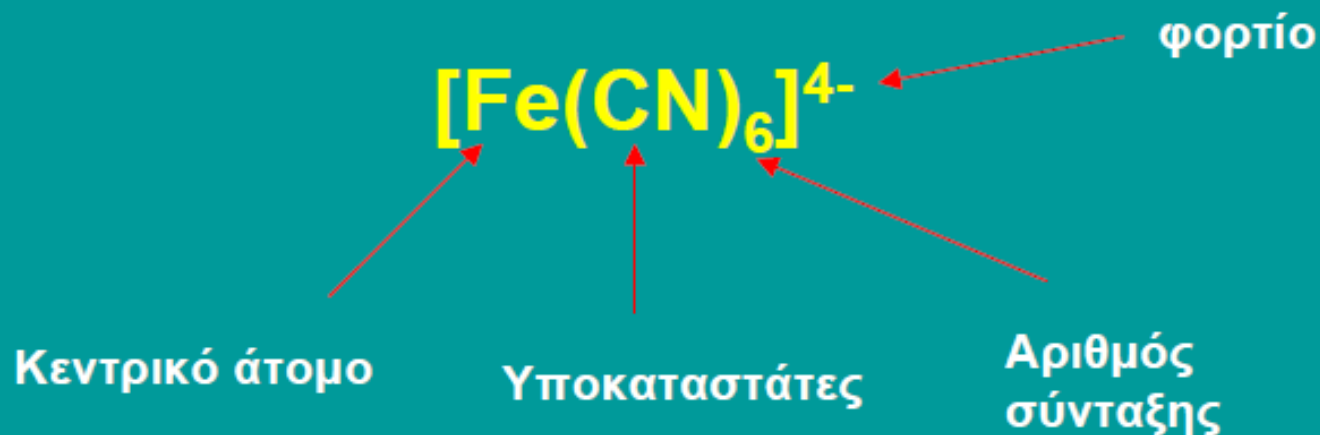


ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Πότε μια ένωση χαρακτηρίζεται ως σύμπλοκο;

Σύμπλοκο ή σύμπλοκη ένωση ή ένωση σύνταξης ή ένωση ένταξης είναι ένα σταθερό συγκρότημα ατόμων το οποίο αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο, συνήθως μεταλλικό ιόν, το οποίο ενώνεται με ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδετέρων μορίων (υποκαταστάτες). Ο αριθμός των υποκαταστατών λέγεται αριθμός σύνταξης.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ



Το φορτίο του συμπλόκου ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων των συστατικών του.

$$1 \times 2 (Fe) + 6 \times (-1)(CN) = -4$$

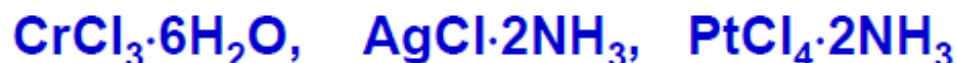
Alfred Werner και η θεωρία του για τις σύμπλοκες ενώσεις (ή ενώσεις σύνταξης)



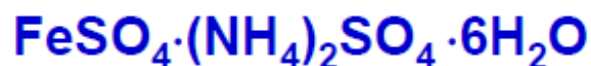
Alfred Werner
(1866-1919)
Ελβετός Χημικός
Βραβείο Νομπέλ
Χημείας 1913

Πριν από τις εργασίες του Werner:

Σύμπλοκες ενώσεις:



Διπλό άλας:



Σε τι διαφέρει το διάλυμα ενός διπλού άλατος από το διάλυμα ενός συμπλόκου;

Alfred Werner και η θεωρία του για τις ενώσεις σύνταξης

Ένα υδατικό διάλυμα $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (διπλό άλας) δείχνει ακριβώς τις ίδιες ιδιότητες που δείχνει ένα ισομοριακό μίγμα των επιμέρους συστατικών του, δηλαδή του FeSO_4 και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

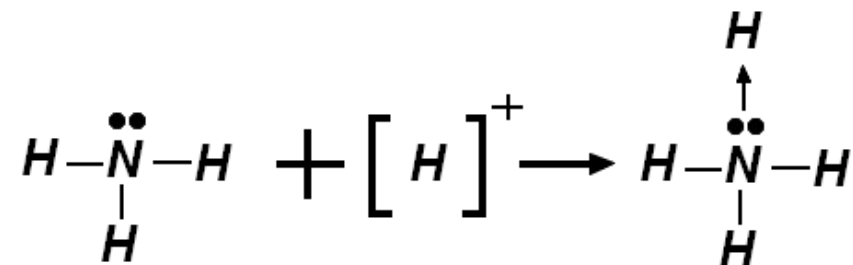
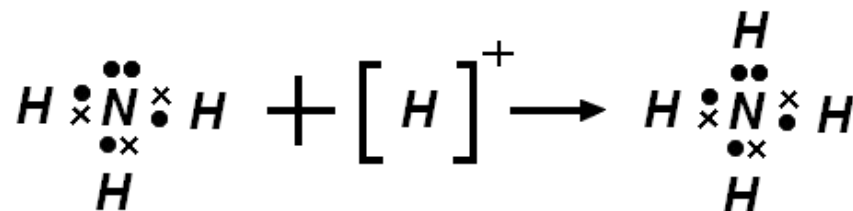
Ένα υδατικό διάλυμα $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ (σύμπλοκο άλας) δεν δείχνει ούτε τις ιδιότητες του AgCl (πολύ δυσδιάλυτη ένωση), ούτε τις ιδιότητες της αμμωνίας (βασικό διάλυμα).

Οι τελείες στα σύμπλοκα ονομάσθηκαν «τελείες της άγνοιας» ακριβώς διότι ο τύπος των δεσμών στις ενώσεις αυτές ήταν άγνωστος.

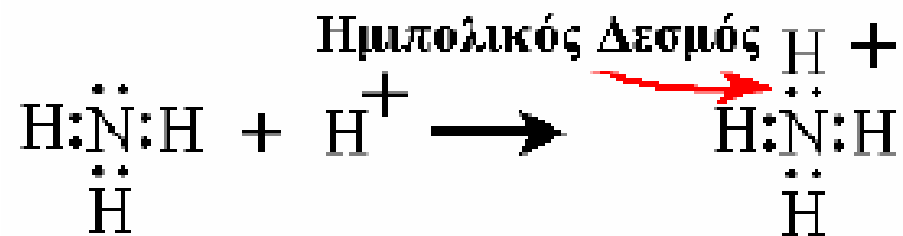
ΠΑΡΑΡΑΤΗΜΑ

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αφορούν στην αλληλεπίδραση ιόντων με πολικά μόρια. Είναι παρόμοιοι με τους δεσμούς που εμφανίζονται στις ενώσεις σύνταξης (σύμπλοκα ή ενώσεις συναρμογής) της ανόργανης χημείας και αφορούν κυρίως σε μεταλλικά ιόντα. Σε αυτά τα σύμπλοκα, μερικές **βάσεις κατά Lewis προσφέρουν (donors) τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων τους σε μεταλλικά κατιόντα τα οποία δρουν σαν οξέα κατά Lewis και δέχονται τα ηλεκτρόνια (acceptors)**. Οι ενώσεις σύνταξης που σχηματίζονται ονομάζονται και σύμπλοκα σύνταξης ενώ οι δότες ηλεκτρονίων ονομάζονται προσδέτες (ligands)

A **dipolar bond**, also known as **coordinate link**, **coordinate covalent bond**, **dative bond**, or **semipolar bond**, is a description of covalent bonding between two atoms in which both electrons shared in the bond come from the same atom. The distinction from ordinary covalent bonding is artificial, but the terminology is popular in textbooks, especially those describing coordination compounds. Once such a bond has been formed, its strength and description is no different from that of other polar covalent bonds. The process of forming a dipolar bond is called *coordination*.

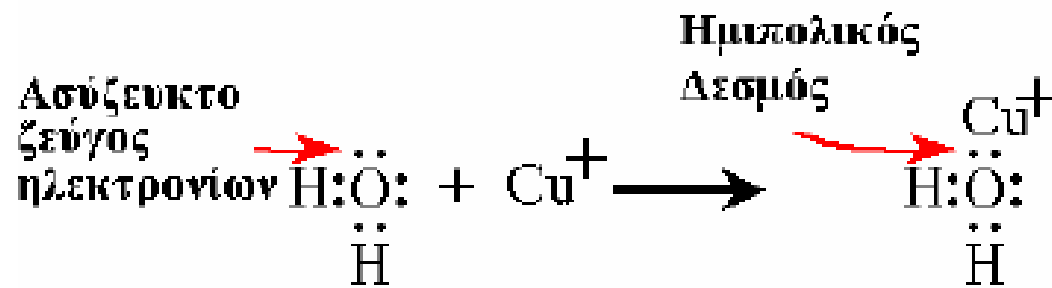


Στην περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού που προηγήθηκε, θεωρήθηκε ότι το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων σχηματίζεται με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων από τα δύο άτομα που σχηματίζουν το δεσμό. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων εισφέρεται μονομερώς από το ένα εκ των δύο ατόμων του δεσμού. Σε αυτήν την περίπτωση ο δεσμός ονομάζεται ημιπολικός δεσμός (coordinative covalent bond or dative bond). Τυπικό παράδειγμα ημιπολικού δεσμού αποτελεί το ιόν αμμωνίου, όπως φαίνεται παρακάτω.

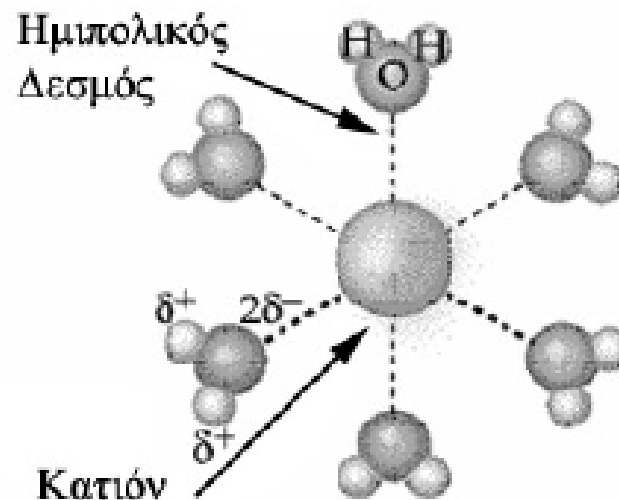


Η αμμωνία διαθέτει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο μοιράζεται με ένα πρωτόνιο που έχει έλλειψη ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας το ιόν του αμμωνίου. Με αυτόν τον τρόπο, το άζωτο ως κεντρικό άτομο υπακούει στον κανόνα της οκτάδας, ενώ ταυτοχρόνως το κάθε άτομο υδρογόνου περιβάλλεται από δύο ηλεκτρόνια. Στο ιόν αμμωνίου δεν είναι δυνατόν να γίνει διάκριση των τριών ομοιοπολικών δεσμών από τον έναν ημιπολικό. Και οι τέσσερις δεσμοί είναι ισοδύναμοι.

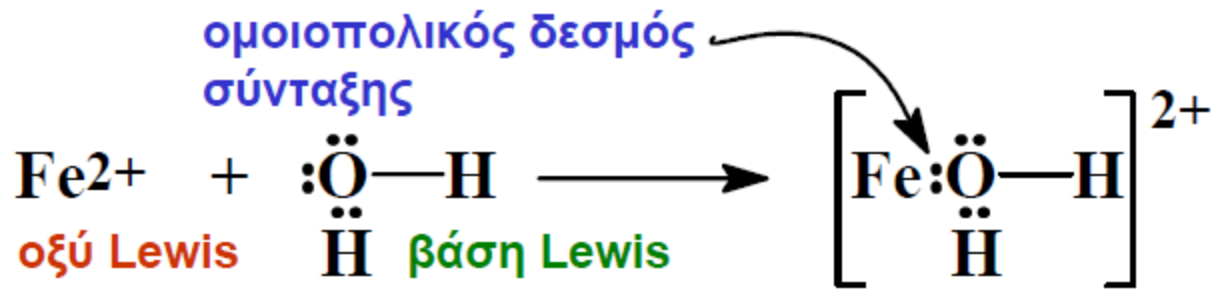
Ο ημιπολικός δεσμός παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ενώσεων συναρμογής (βλέπε &4.3.5) και ιδιαίτερα στην ικανότητα του νερού να ενυδατώνει κατιόντα και να διαλύει τις ιοντικές ενώσεις, όπως φαίνεται παρακάτω.



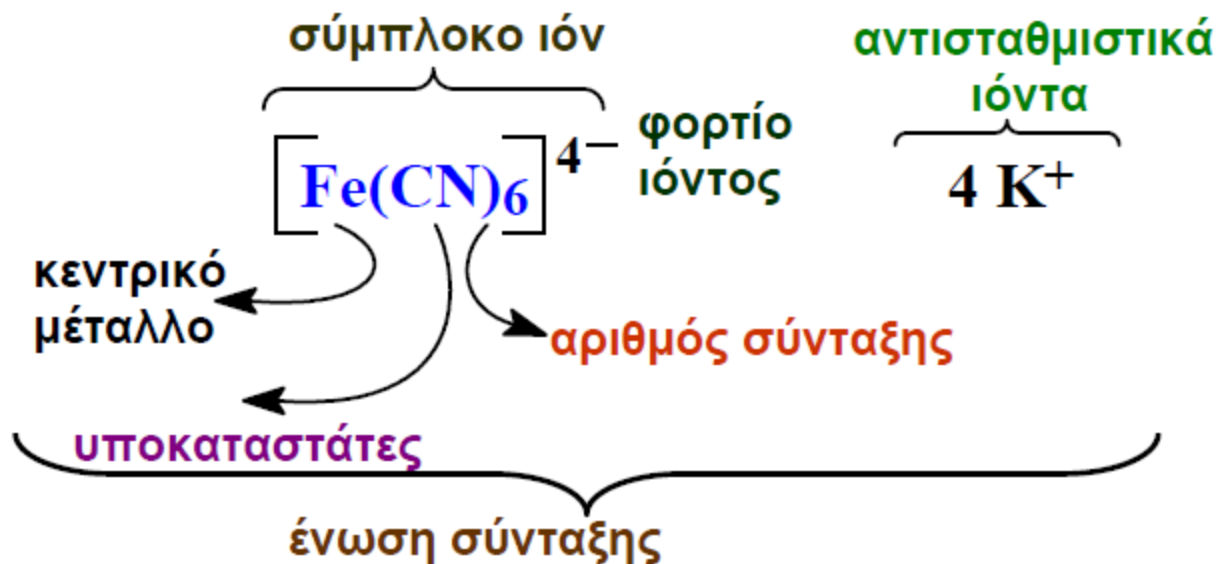
Το μόριο του νερού περιλαμβάνει δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία μπορεί να τα διαθέτει μονομερώς σχηματίζοντας ημιπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται στο παραπάνω παράδειγμα. Συνήθως, ένα διαλυμένο στο νερό κατιόν περιβάλλεται από περισσότερα του ενός μόρια νερού, το πολύ έως έξι μόρια, τα οποία έχουν χημικά συνενωθεί σε αυτό με τυπικούς ημιπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται παρακάτω:



Σχηματισμός και δομή συμπλόκων



Ο σχηματισμός συμπλόκου ως αντίδραση οξέος-βάσεως κατά Lewis



Βασικοί ορισμοί στο παράδειγμα του συμπλόκου ανιόντος $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Σχηματισμός και δομή συμπλόκων

Βασικοί ορισμοί

Σύμπλοκο ιόν είναι ένα μεταλλικό ιόν συνδεδεμένο με βάσεις Lewis μέσω ομοιοπολικών δεσμών σύνταξης.

Ένωση σύνταξης είναι μια ένωση αποτελούμενη συνήθως από σύμπλοκα ιόντα και άλλα ιόντα αντιθέτου φορτίου.

Υποκαταστάτες (Ligands) είναι οι βάσεις Lewis που συνδέονται με το μεταλλικό άτομο σε ένα σύμπλοκο.

Αριθμός σύνταξης ενός μεταλλικού ατόμου σε ένα σύμπλοκο είναι ο ολικός αριθμός δεσμών που σχηματίζει το μεταλλικό άτομο με τους υποκαταστάτες.

Σχηματισμός και δομή συμπλόκων

Παραδείγματα συμπλόκων διαφόρων αριθμών σύνταξης

Σύμπλοκο	Αριθμός σύνταξης
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	2
HgI_3^-	3
PtCl_4^- , $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	4
$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	5
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{W}(\text{CO})_6$	6
$\text{Mo}(\text{CN})_7^{3-}$	7
$\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$	8

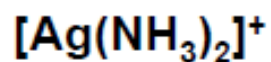
Συνηθισμένοι αριθμοί σύνταξης: 2, 4, 6

Συνηθέστερος α.σ. το 6

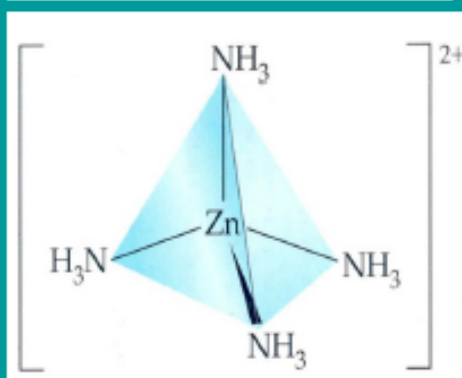
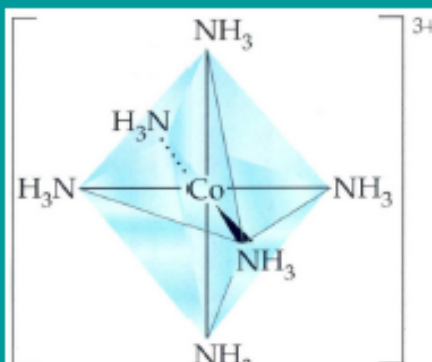
ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Γεωμετρικές δομές

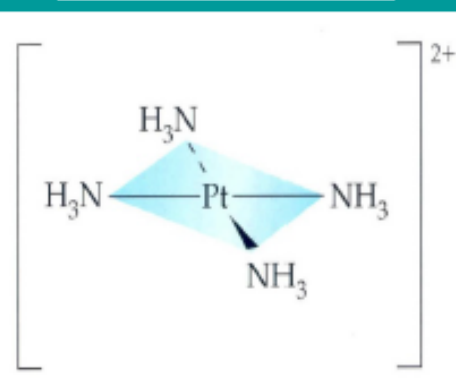
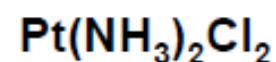
Η γεωμετρία των συμπλόκων μπορεί να προβλεφθεί με βάση τη θεωρία VSEPR καθώς και με τη θεωρία του υβριδισμού.



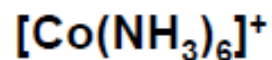
(Γραμμική)



τετραεδρική



τετραγωνική



οκταεδρική

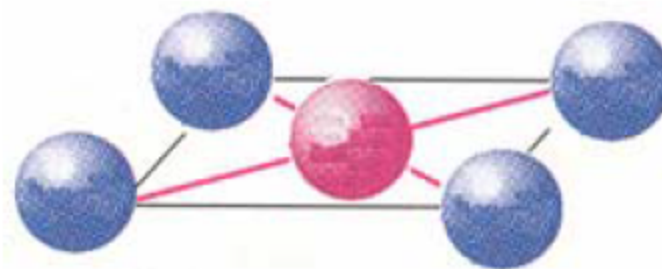
Σχηματισμός και δομή συμπλόκων

Οι συνηθέστερες δομές των συμπλόκων

Η γεωμετρία ενός συμπλόκου εξαρτάται από τον αριθμό σύνταξης και τη φύση του κεντρικού μεταλλικού ιόντος.



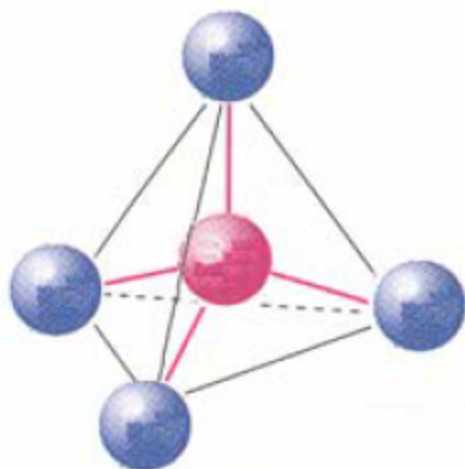
α.σ. = 2 \Rightarrow γραμμική
 $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$,
 $[\text{AuCl}_2]^-$



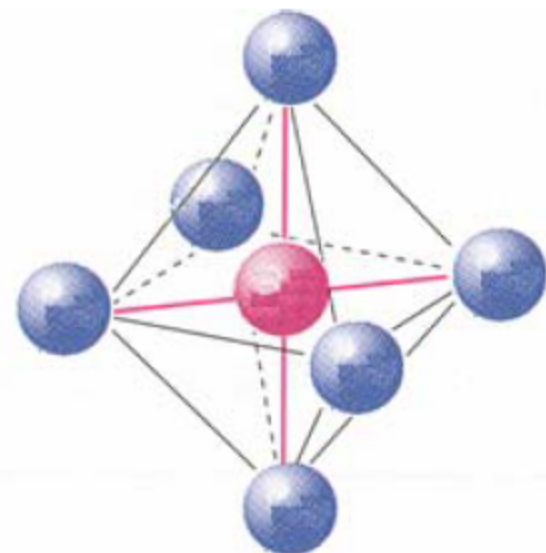
α.σ. 4 \Rightarrow επίπεδη τετραγωνική
 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$,
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Σχηματισμός και δομή συμπλόκων

Οι συνηθέστερες δομές των συμπλόκων



α.σ. = 4 \Rightarrow τετραεδρική
 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,
 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$

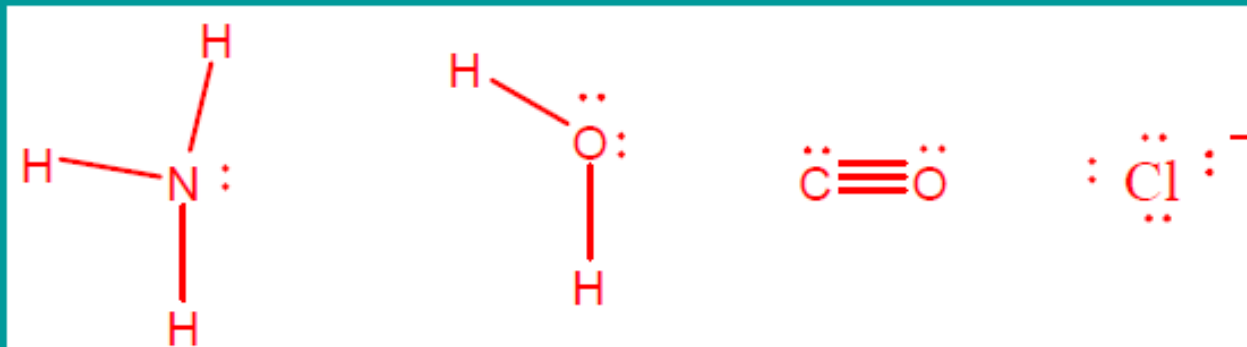


α.σ. 6 \Rightarrow οκταεδρική
 $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Ποιες ουσίες δρουν ως ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ;

Μια ουσία για να δράσει ως υποκαταστάτης πρέπει, σε ελεύθερη κατάσταση, να διαθέτει ένα τουλάχιστον μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.

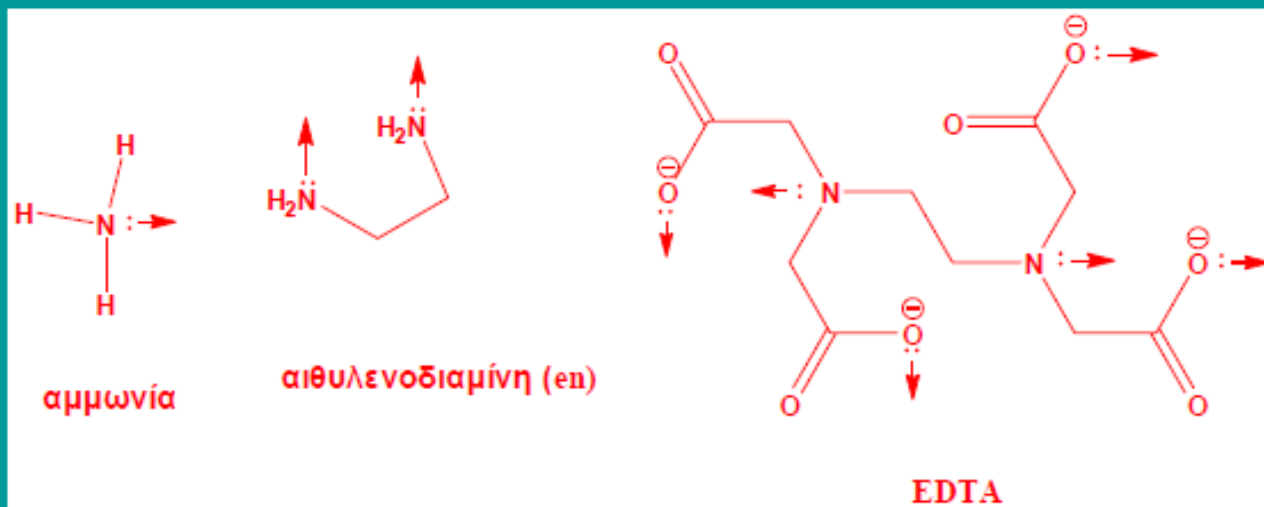


ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Μονοδοντικοί – πολυδοντικοί ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

Όταν ένας υποκαταστάτης συνδέεται με το κεντρικό άτομο με ένα δεσμό (καταλαμβάνει μια θέση σύνταξης), τότε λέγεται **μονοδοντικός** ή **μονοσχιδής**.

Όταν όμως καταλαμβάνει περισσότερες από μια θέσεις σύνταξης ονομάζεται **πολυδοντικός** ή **πολυσχιδής**.



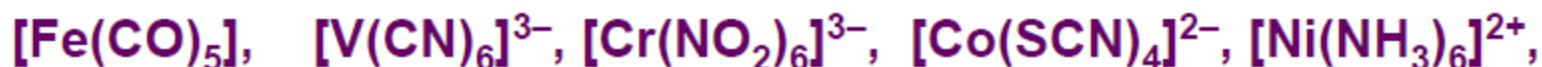
Υποκαταστάτες

Μονοδοντικοί και πολυδοντικοί υποκαταστάτες

Μονοδοντικοί υποκαταστάτες (L)

Ουδέτερα μόρια ή άτομα	Ανιόντα	Άτομο δότης
CO	CN ⁻	C
NH ₃ , RNH ₂	NO ₂ ⁻ , NCS ⁻	N
H ₂ O, ROH	OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CH ₃ COO ⁻	O
R ₂ S	SCN ⁻	S
F, Cl, Br, I	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	F, Cl, Br, I

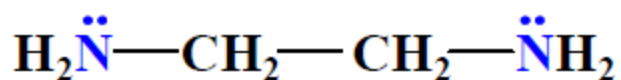
Παραδείγματα



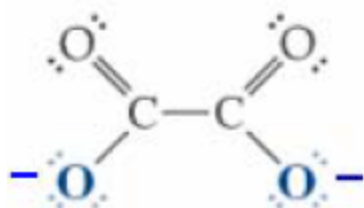
Υποκαταστάτες

Πολυδοντικοί υποκαταστάτες

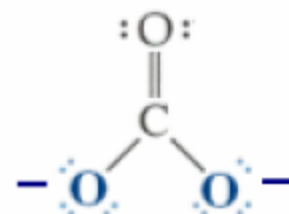
Διδοντικοί υποκαταστάτες



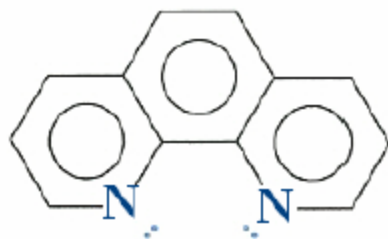
Αιθυλενοδιαμίνη (en)



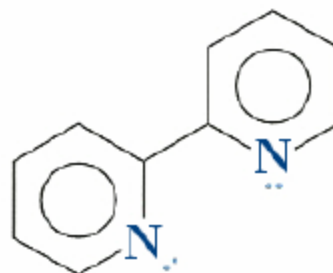
Οξαλικό ιόν (ox)



Ανθρακικό ιόν



ο-Φαινανθρολίνη

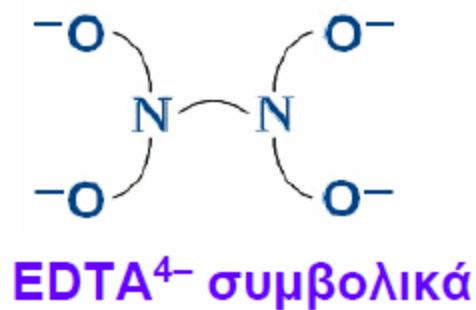
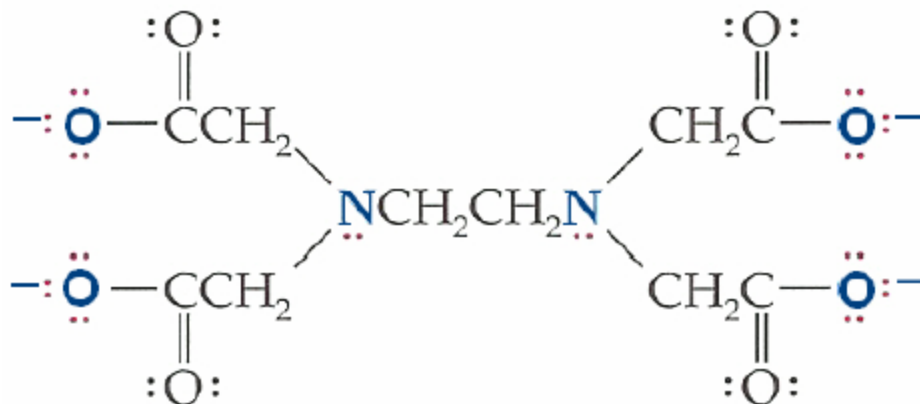


Διπυριδίνη

Υποκαταστάτες

Πολυδοντικοί υποκαταστάτες

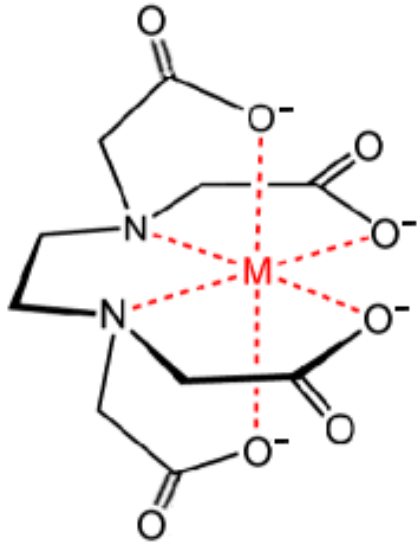
Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό ανιόν, EDTA^{4-}
ένας εξαδοντικός υποκαταστάτης



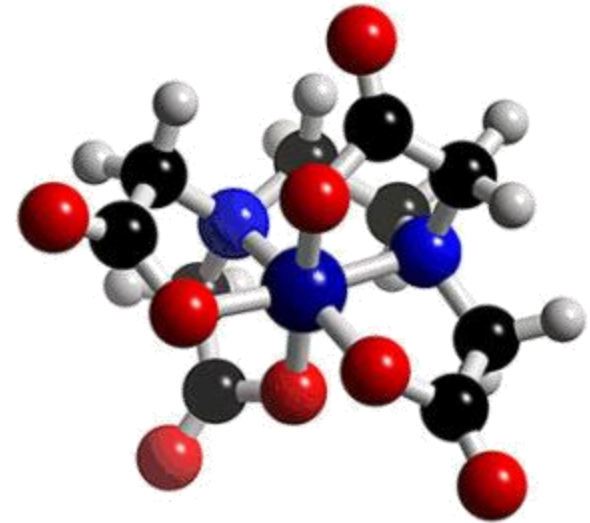
Χηλικό σύμπλοκο: ένα σύμπλοκο που σχηματίζεται από πολυδοντικούς υποκαταστάτες.

Τα χηλικά σύμπλοκα είναι συνήθως πολύ σταθερά.

Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA)



Σύμπλοκο μετάλλου M με το EDTA.
θέσεις σύνδεσης.

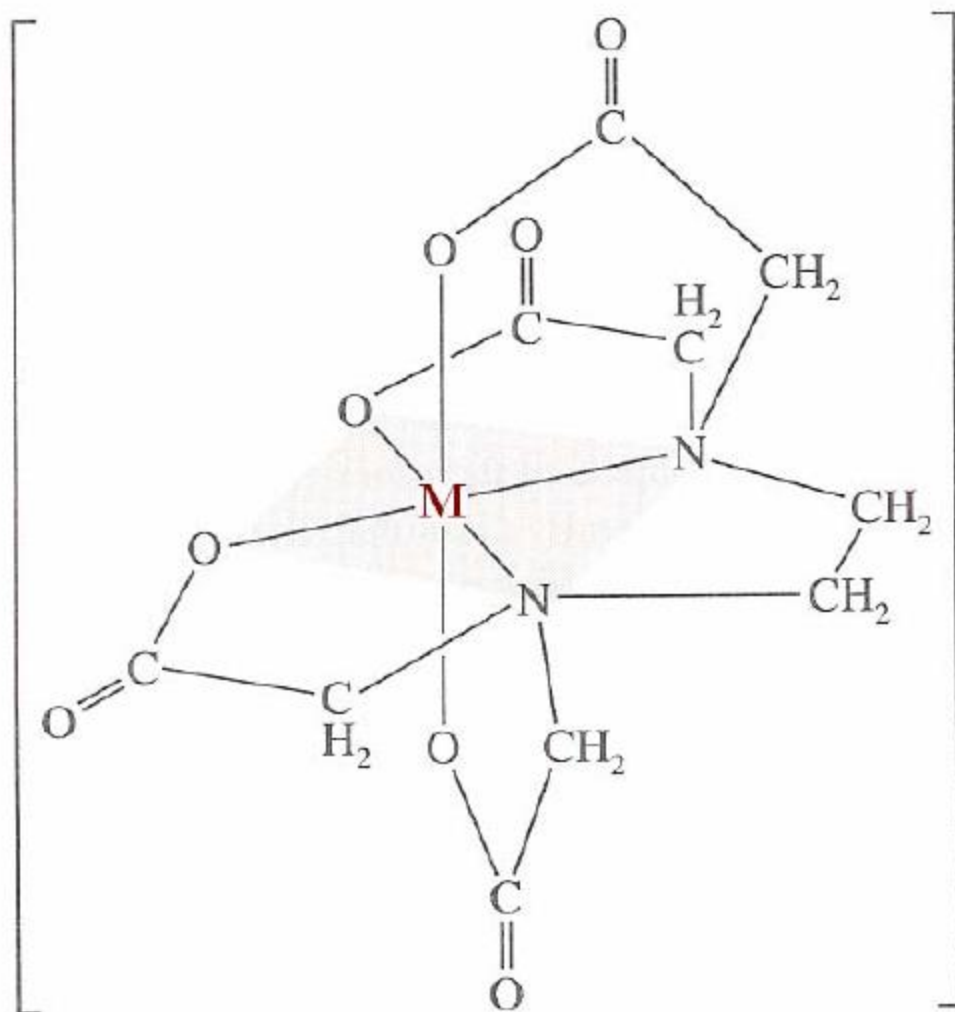


Τυπικό μοριακό μοντέλο **χηλικής ένωσης**
(chelate), σύμπλοκο μετάλλου-EDTA.



Η ονομασία προέρχεται από την ελληνική λέξη **χηλή** (δαγκάνα, π.χ. ενός αστακού)

Δομή χηλικού συμπλόκου μετάλλου – EDTA



Σύμπλοκα EDTA– M

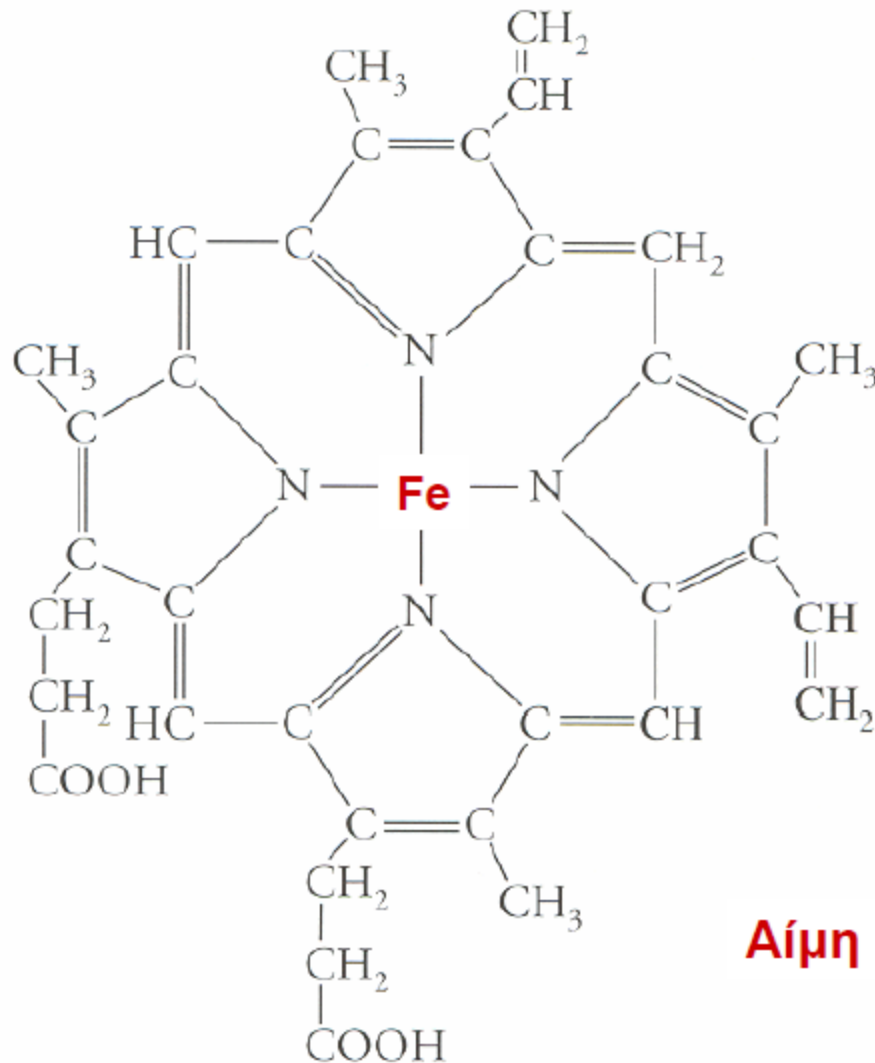
**Αναλογία 1 : 1
ανεξάρτητα από το
φορτίο του M:**



**Κονσερβοποιημένα
τρόφιμα \Rightarrow δέσμευση
ιόντων**

**Αντίδοτο σε
δηλητηριάσεις από Pb^{2+}**

Η δομή της αίμης

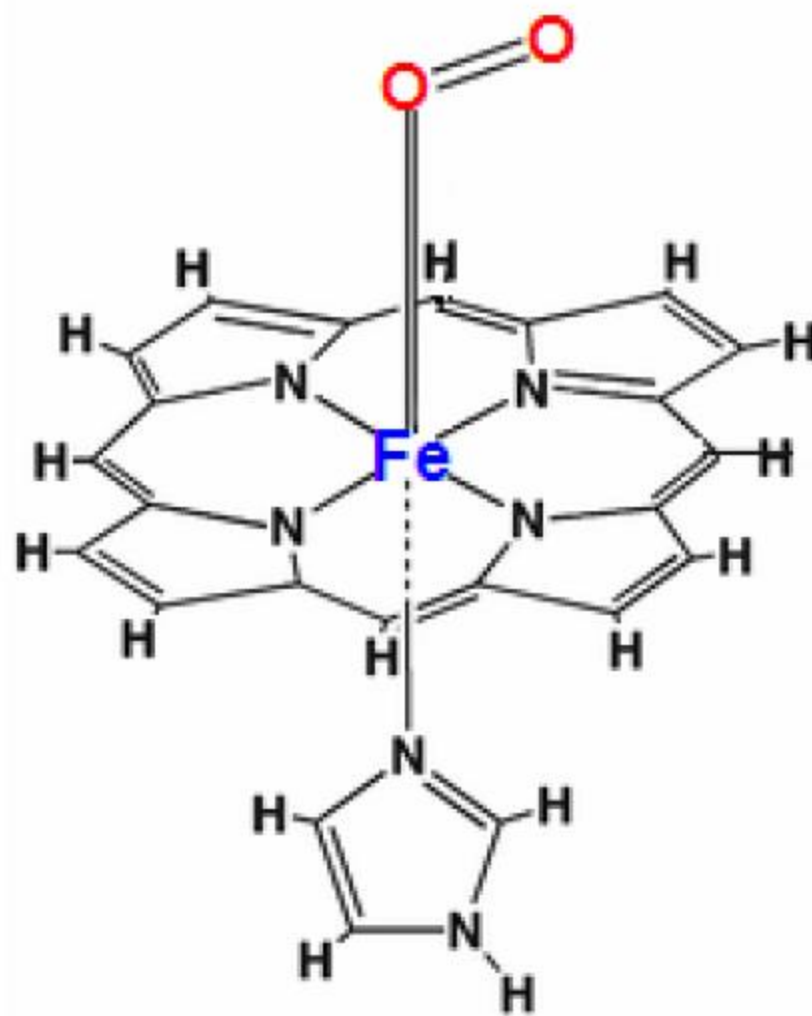


Αίμη

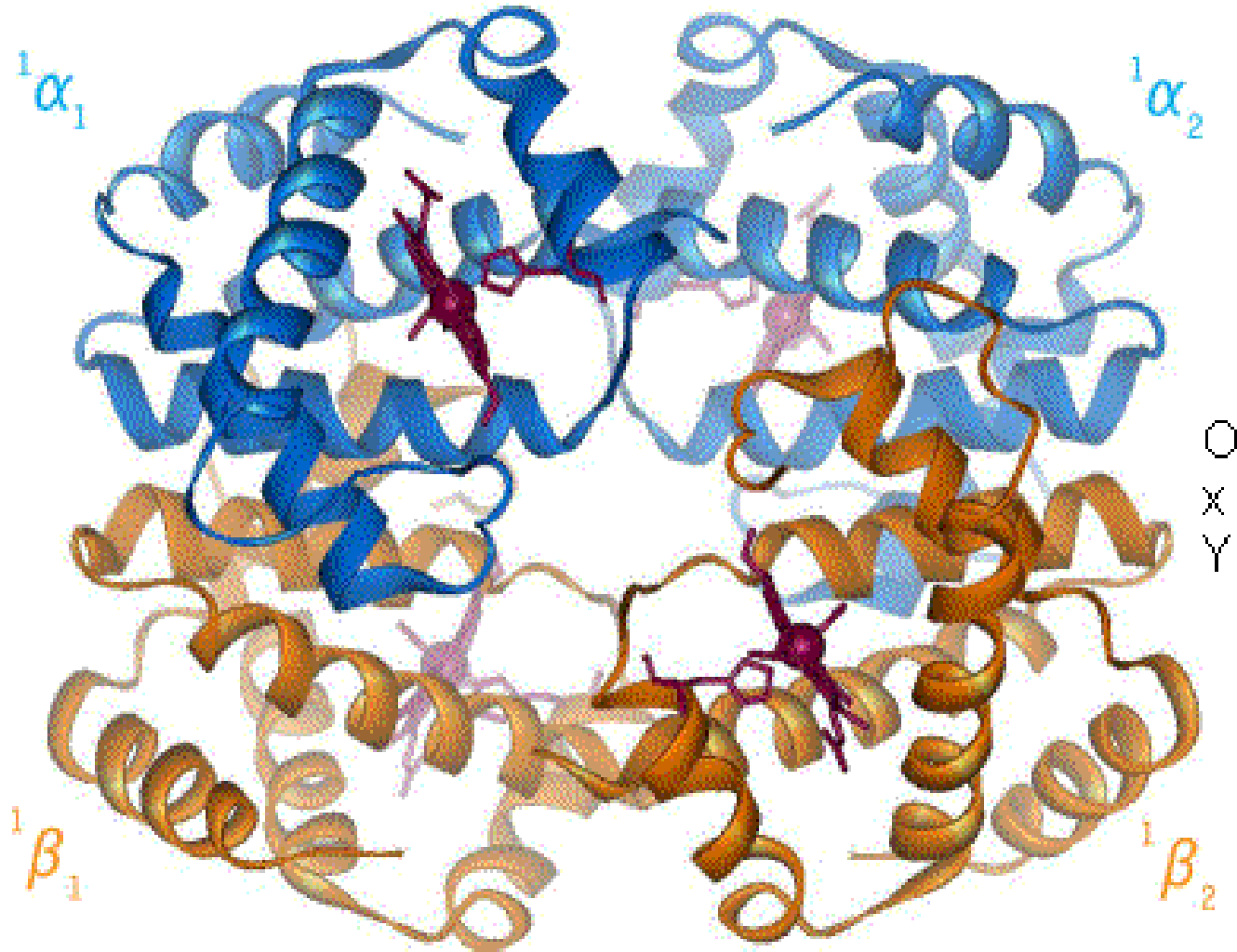
Η αιμοσφαιρίνη αποτελείται από την πρωτεΐνη σφαιρίνη χημικά ενωμένη με 4 μόρια αίμης

Αίμη: επίπεδο χηλικό σύμπλοκο του Fe²⁺ με πορφυρίνη (τετραδοντικός υποκαταστάτης)

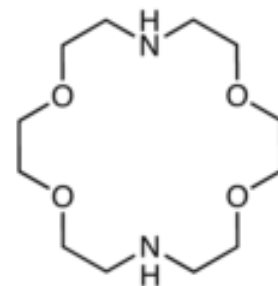
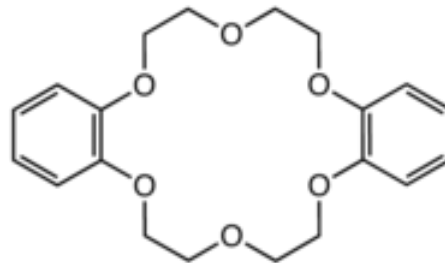
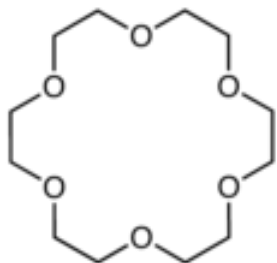
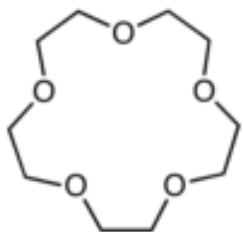
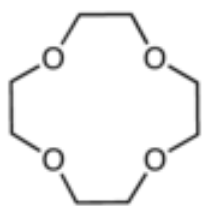
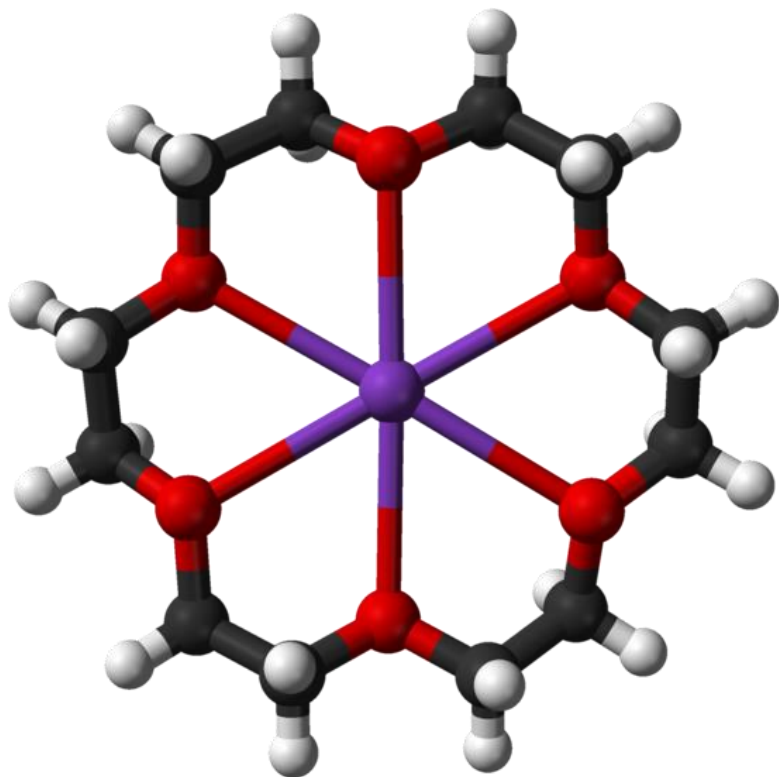
Το σύμπλοκο Fe - O₂ στην αίμη



Συνεργιστική πρόσδεση οξυγόνου στην αιμοσφαιρίνη

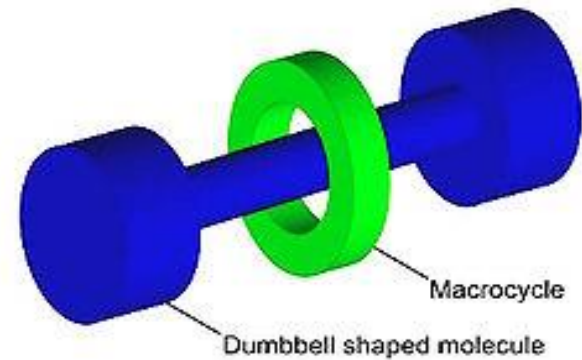
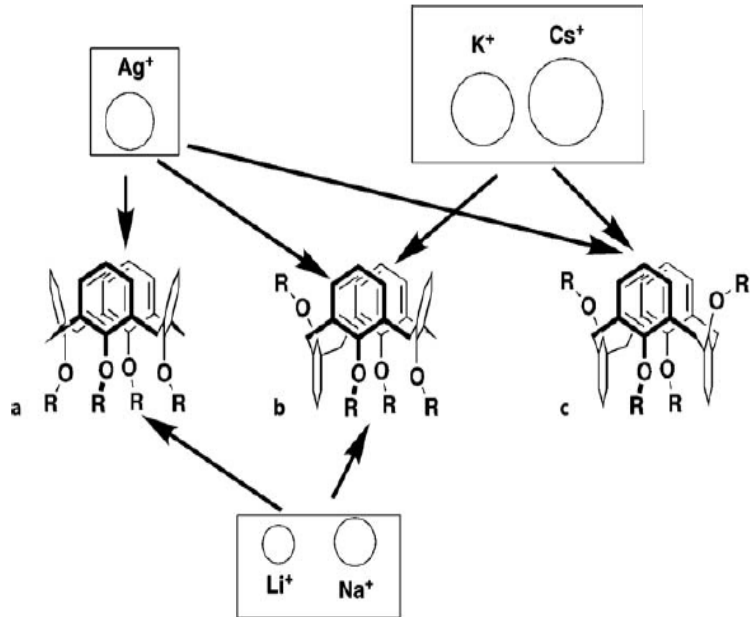
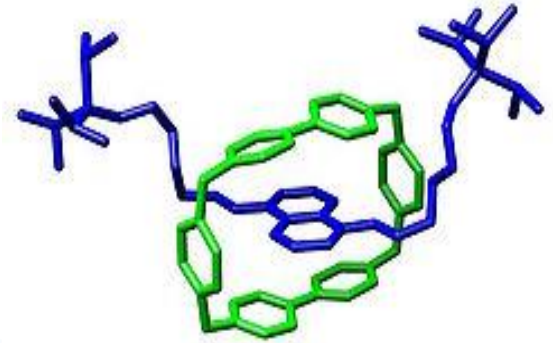
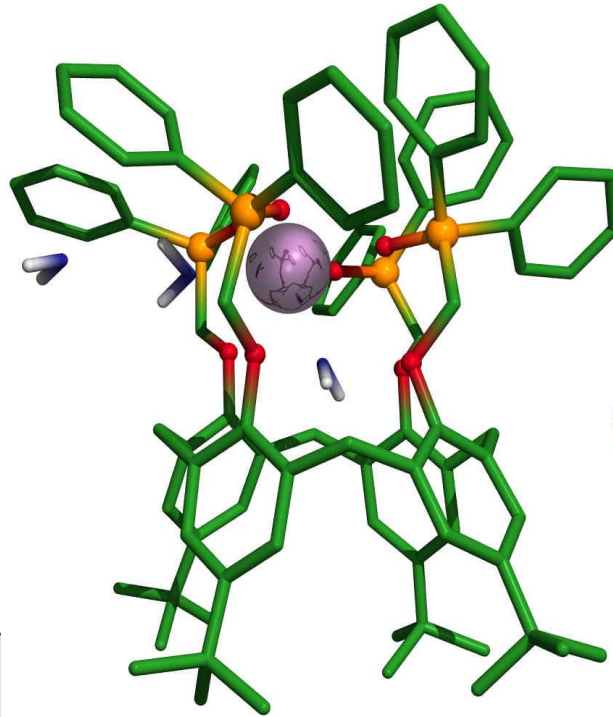


18-crown-6 coordinating a K⁺ ion



12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, and diaza-18-crown-6

ΚΑΛΙΞΑΡΕΝΙΑ



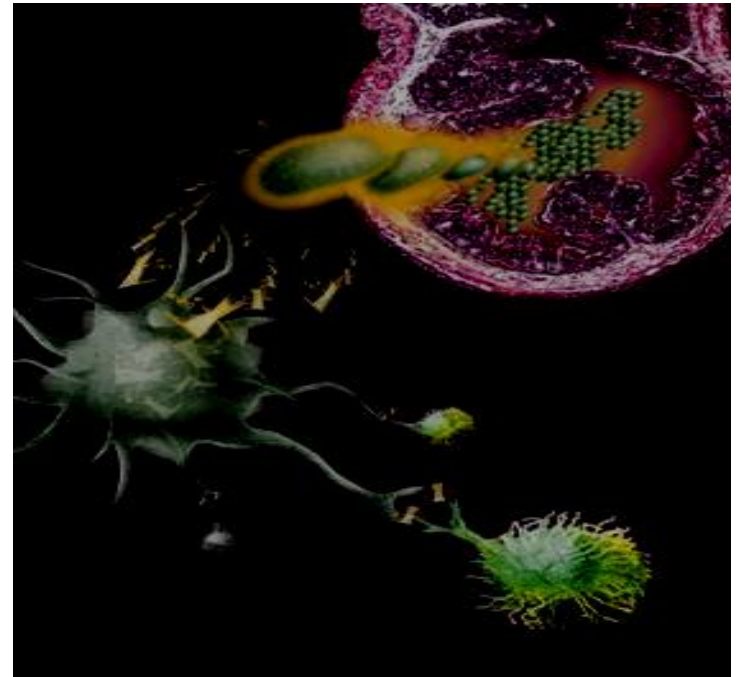
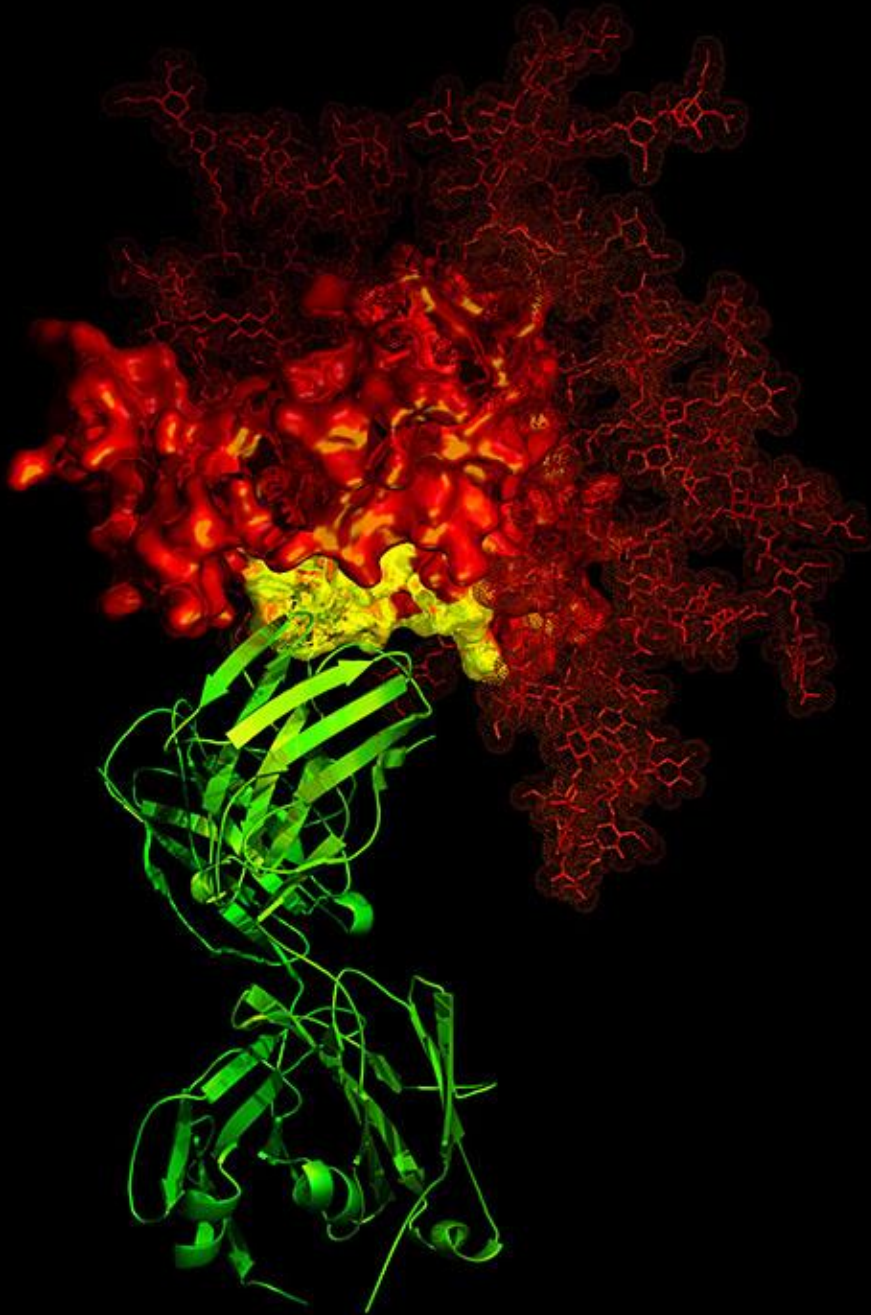
ροταξάνιο

Η Υπερμοριακή Χημεία καλύπτει ένα διεπιστημονικό πεδίο και η ορολογία της προέκυψε από διάφορες πηγές όπως: ανόργανη χημεία, οργανική χημεία, βιοχημεία και φυσικοχημεία. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα πολλές φορές να χρησιμοποιούνται διαφορετικοί όροι για να περιγράψουν το ξενιστή και το ξενιζόμενο μόριο. Έτσι π.χ. ένα υποδοχέας (receptor molecule) (ένα ένζυμο στη βιοχημεία) μπορεί να αναφέρεται και ως μόριο ξενιστής (host) ή binding agent...

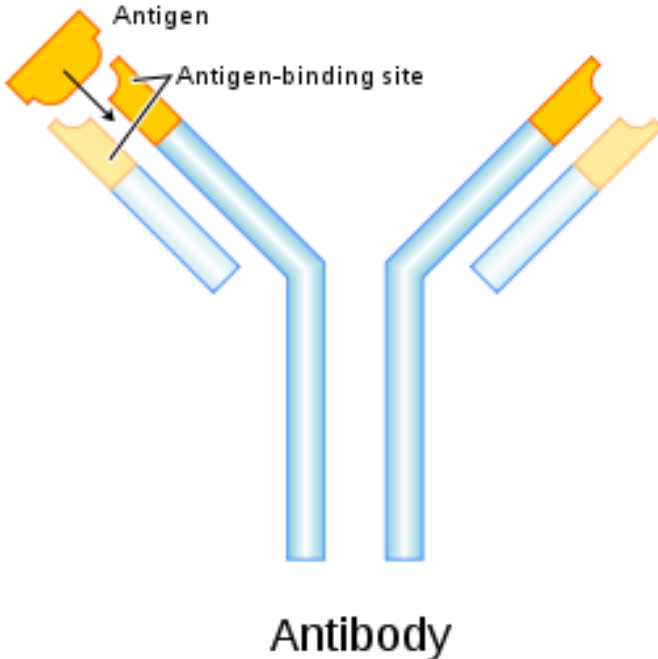
Συνώνυμη ορολογία που χρησιμοποιείται:

Host (Ξενιστής)	Guest (Ξενιζόμενο)
Ligand	Metal
Enzyme	Substrate (ligand) (Υπόστρωμα, προσδέτης, συνδέτης, πρόσδεμα)
Receptor (Υποδοχέας)	Substrate (ligand) (Υπόστρωμα, προσδέτης, συνδέτης, πρόσδεμα)
Receptor	Drug (Βιοδραστική ουσία, φάρμακο)
Antibody (αντίσωμα)	Antigen (αντιγόνο)

Σύμπλοκα αντιγόνου- αντισώματος



Antigens



Αντιγόνο: Η ξένη ουσία που προκαλεί την ανοσοβιολογική απόκριση (ικανότητα του οργανισμού να αναγνωρίζει οποιαδήποτε ξένη προς αυτόν ουσία και να αντιδρά παράγοντας εξειδικευμένα κύτταρα και κυτταρικά προϊόντα (π.χ. αντισώματα), ώστε να την εξουδετερώσει)

Ως αντιγόνο μπορεί να δράσει:

- ένας ολόκληρος μικροοργανισμός (π.χ. ιός, βακτήριο κ.ά.),
- ένα τμήμα μικροοργανισμού
- τοξικές ουσίες που παράγονται από μικροοργανισμούς.
- η γύρη, (αλλεργικές αντιδράσεις)
- διάφορες φαρμακευτικές ουσίες,
- συστατικά τροφών,
- κύτταρα ή ορός από άλλα άτομα ή ζώα κ.ά.

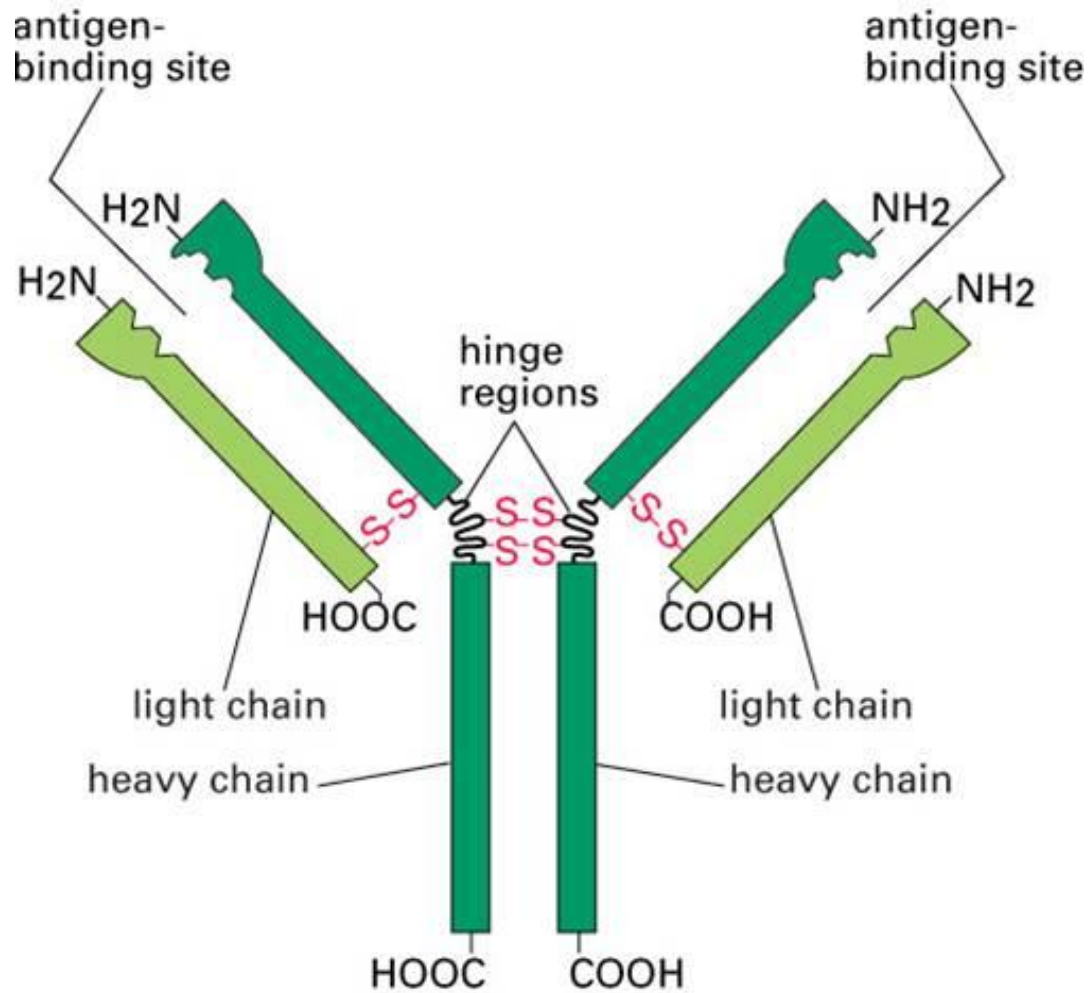
Αντισώματα ή Ανοσοσφαιρίνες

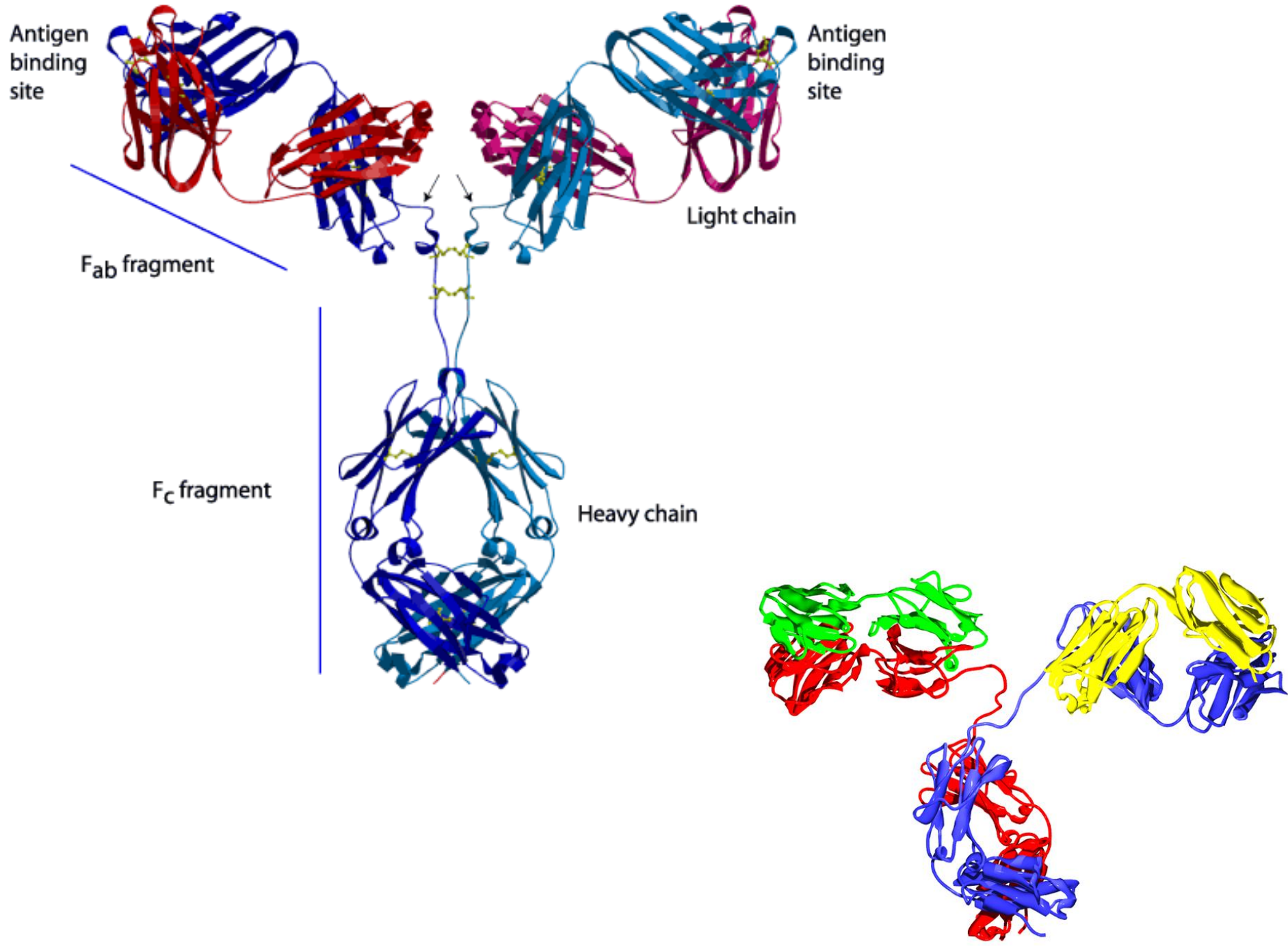
Πρωτεΐνες μεγάλου μοριακού βάρους που παράγονται και εκκρίνονται από τα ενεργοποιημένα **B-Λεμφοκύτταρα** (πλασματοκύτταρα) ως απάντηση στην εμφάνιση ενός αντιγόνου.

Εξειδικευμένη δράση:

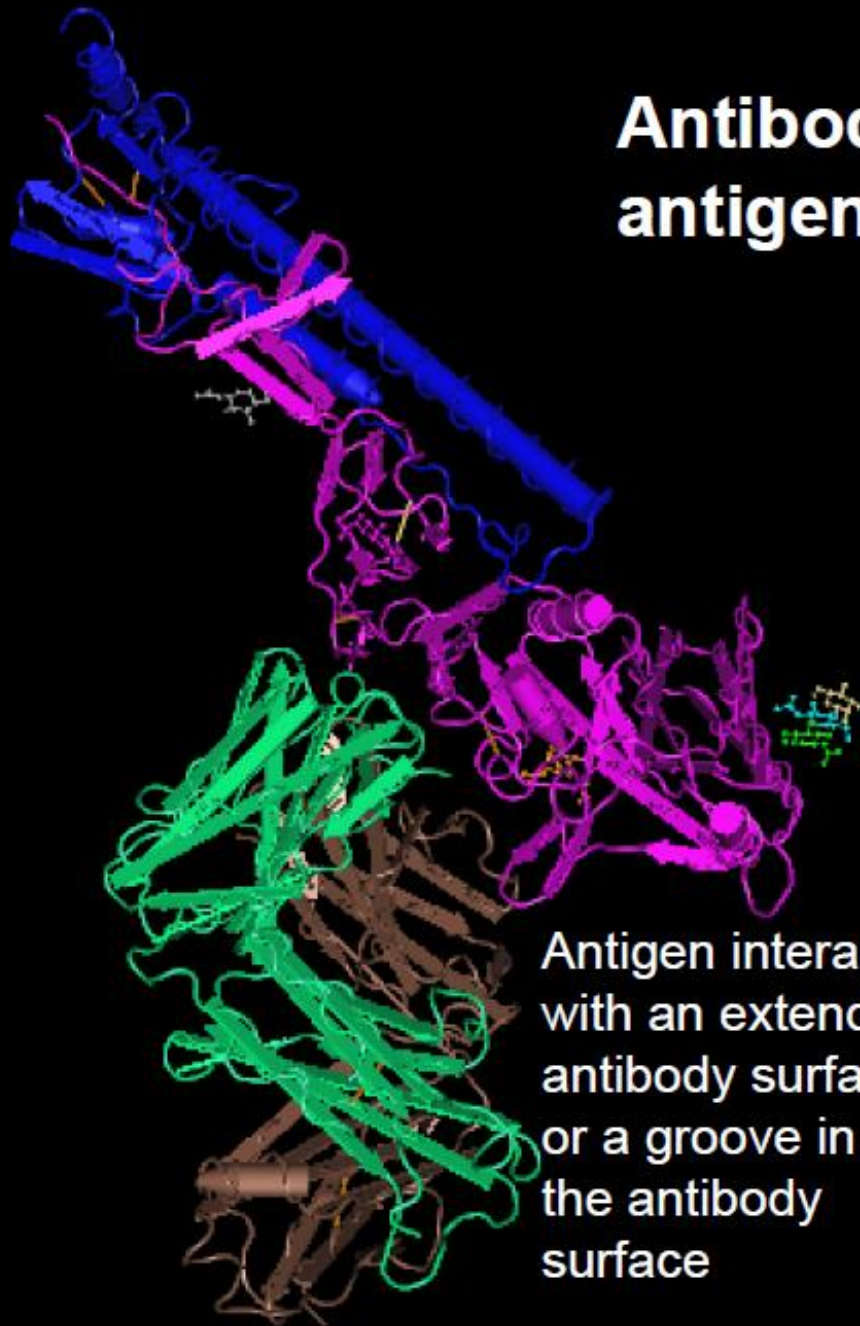
Κάθε αντίσωμα συνδέεται εκλεκτικά μόνο με το συγκεκριμένο αντιγόνο που προκάλεσε την παραγωγή του. Όπως κάθε κλειδί ανοίγει μία συγκεκριμένη κλειδαριά.

Δομή αντισώματος





Antibodies interact with antigens in a variety of ways



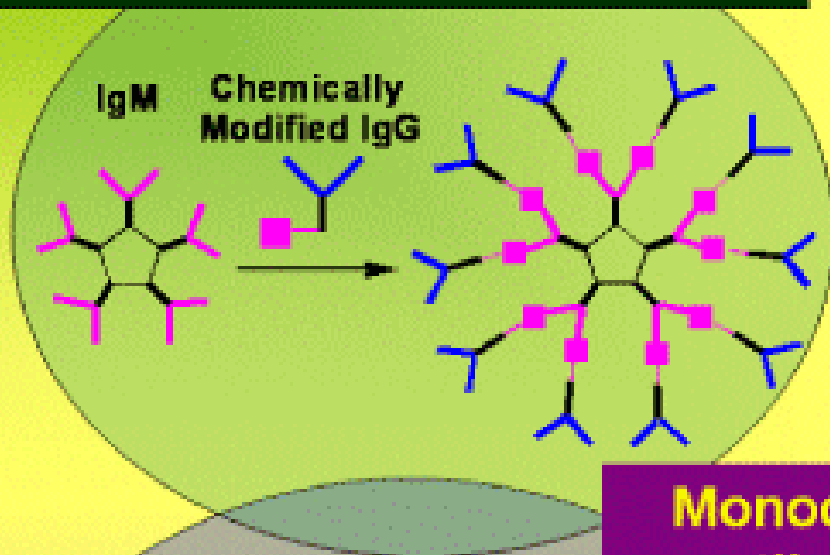
Antigen inserts into a pocket in the antibody



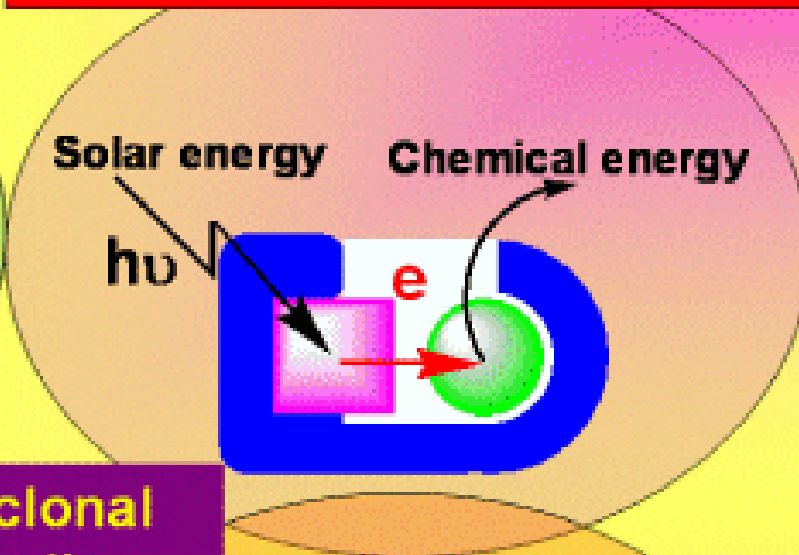
Σημαντική η μελέτη του συμπλόκου αντιγόνου-αντισώματος και πολλές εφαρμογές

- Σε μεθόδους ELISA για την ανίχνευση, τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση ανοσοδραστικών μορίων- διαγνωστικά
- Για κυτταρικό εντοπισμό μορίων στόχων- ανοσοϊστοχημεία και ανοσοφθορισμός
- Ως θεραπευτική αγωγή σε ασθένειες όπως η RA
- Σε βιοαισθητήρες SPR για την ενίσχυση του σήματος
- Ως καταλύτες (καταλυτικά αντισώματα)
- Σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές

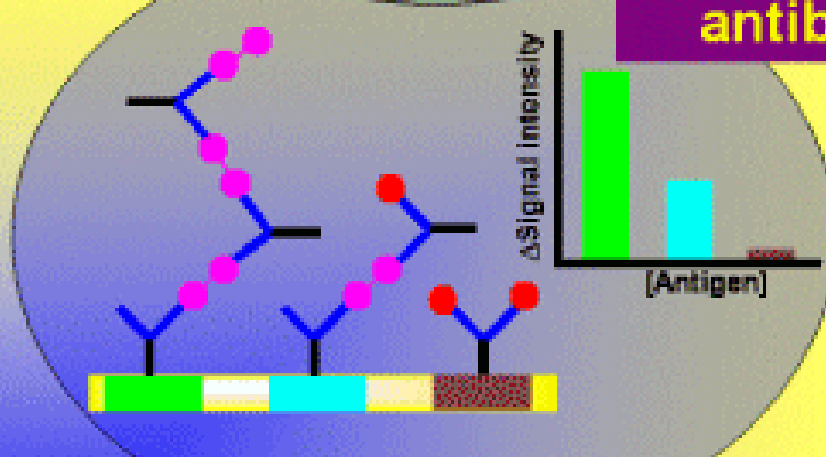
Supramolecular formation



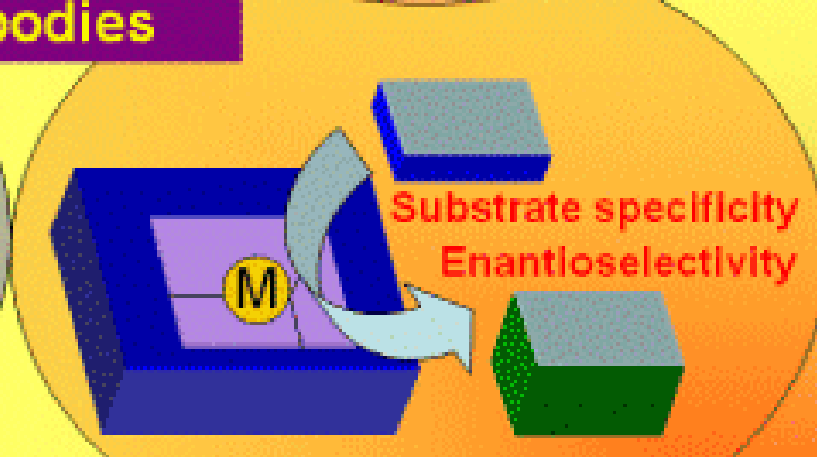
Energy conversion



Monoclonal antibodies



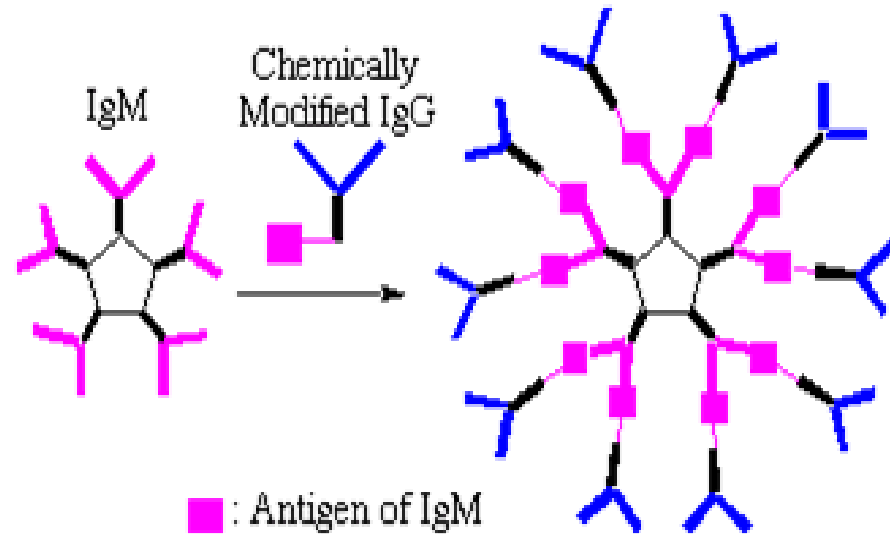
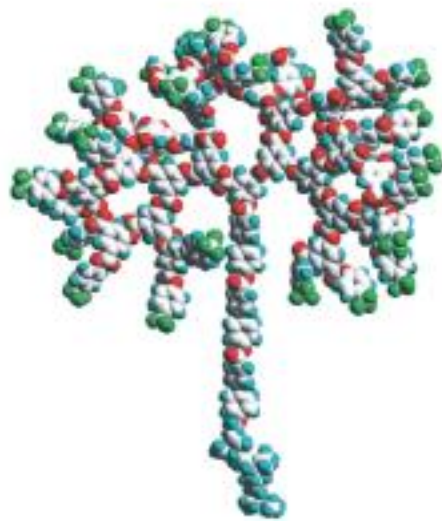
Biosensing



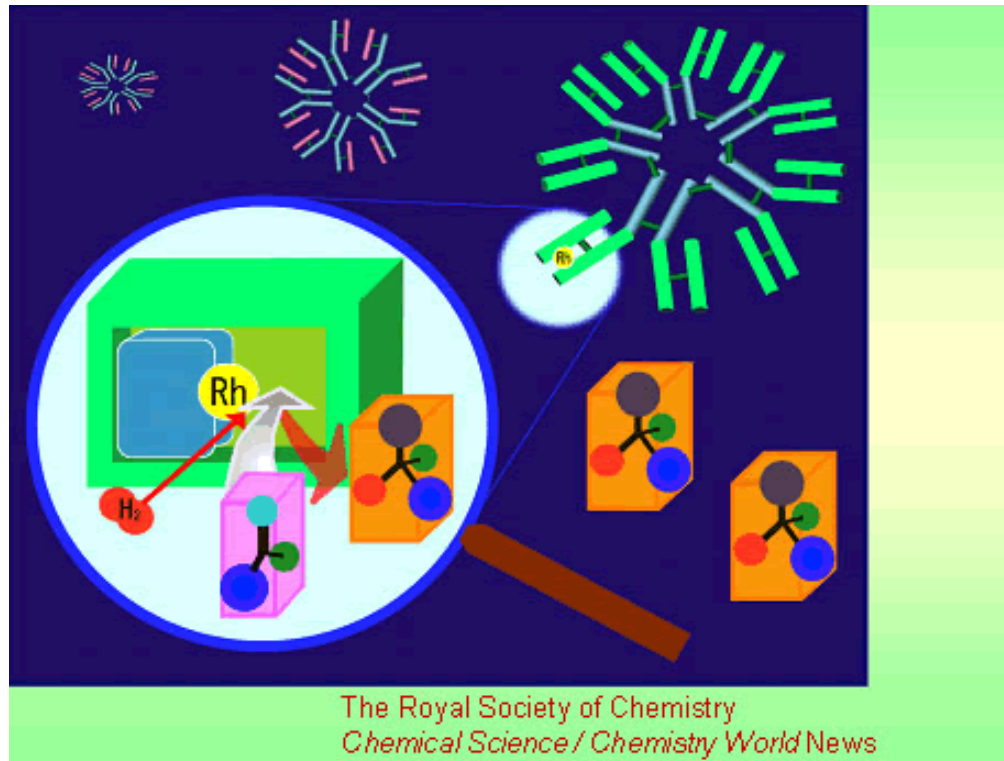
Catalyst

Δενδρομερή

- Δενδριτικά αντισώματα –υπερμόρια, συνθετικά αντισώματα.
- Συμπλέγματα IgG και IgM με τη χαρακτηριστική δομή δένδρου

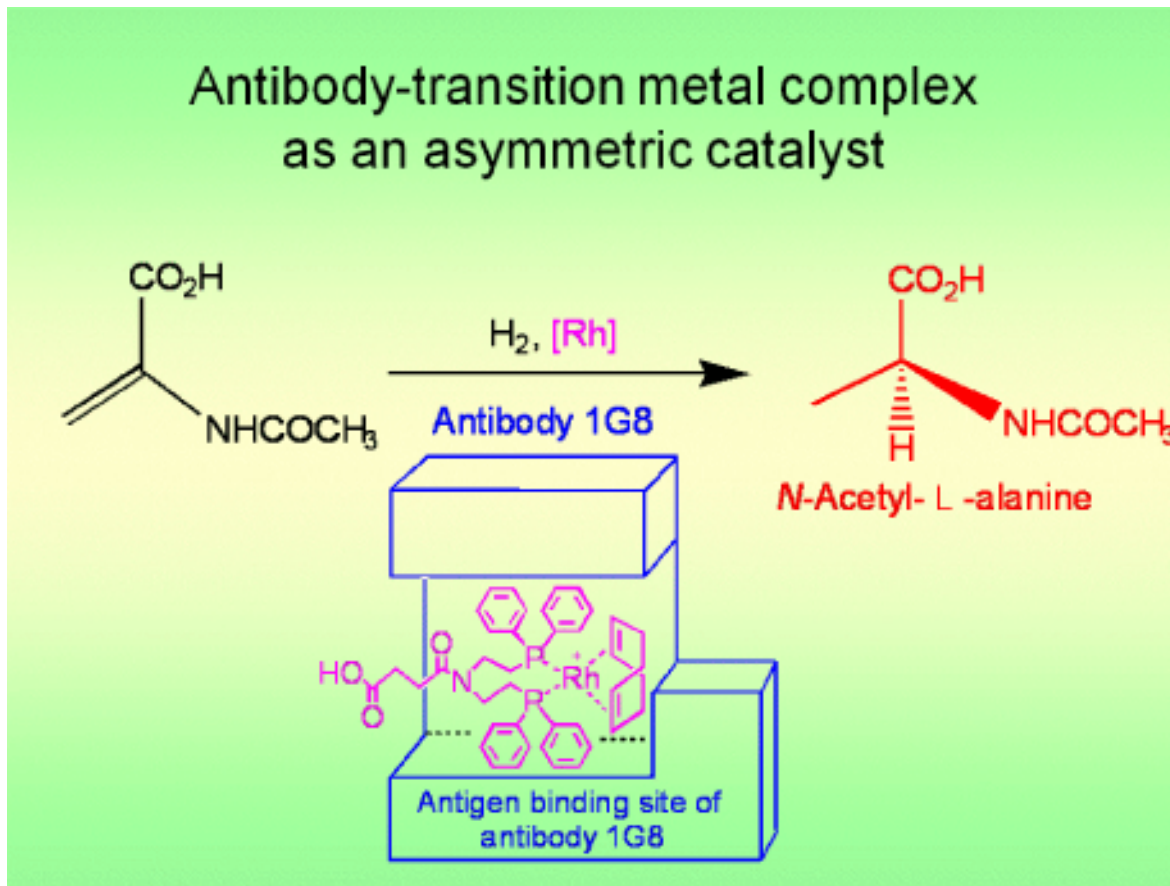


Υπερμοριακή Κατάλυση



- Το πρώτο παράδειγμα εκλεκτικής υδρογόνωσης με σύμπλοκο ανοσοσφαιρίνης-Μετάλλου μετάπτωσης με εξειδίκευση υποστρώματος

Ασύμμετρη Καταλυτική Υδρογόνωση



Yamaguchi and Takada. *Org. Biomol. Chem.* 2006, 4(19), 3571 - 3573

- Τα καταλυτικά αντισώματα δρουν με πρόσδεση και σταθεροποίηση στο μεταβατικό στάδιο των αντιδράσεων
- Δυνητικά μπορεί να καταλυθεί οποιαδήποτε αντίδραση
- Ξεπερνούν τα όρια της κλασσικής κατάλυσης και τους περιορισμούς των ενζυμικών αντιδράσεων
- π.χ. σύνθεση naproxen με υδρόλυση εστέρα καταλυόμενη από αντίσωμα

Μη ομοιοπολικοί δεσμοί στις αλληλεπιδράσεις αντιγόνου αντισώματος

Ηλεκτροστατικές Δυνάμεις	Αλληλεπίδραση μεταξύ αντίθετων ηλεκτρικών φορτίων
Δεσμοί Υδρογόνου	άτομα υδρογόνου μοιράζονται μεταξύ ηλεκτραρνητικών ατόμων
Δυνάμεις Van der Waals	Αντίθετη πόλωση γειτονικών ατόμων μέσω των ηλεκτρονιακών νεφών
Υδρόφοβες Δυνάμεις	Απώθηση μορίων νερού μέσω της συρροής υδρόφοβων ομάδων

Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις αποτελούν τη βάση για τη μοριακή αναγνώριση, τις αντιδράσεις, της μεταφοράς και άλλων βιολογικών διεργασιών όπως:

- πρόσδεση υποστρώματος σε πρωτεΐνη υποδοχέα
- Ενζυμική κατάλυση
- Σχηματισμός συμπλόκων πρωτεΐνης-πρωτεΐνης
- Σχηματισμός ανοσοποιητικών συστημάτων αντιγόνου-αντίσωματος
- Μετάφραση και μετεγγραφή του γενετικού κώδικα
- Επαγωγή σήματος στους νευροδιαβιβαστές
- Κυτταρική αναγνώριση

Ο σχεδιασμός τεχνητών, αβιοτικών υποδοχέων ικανών να συμμετέχουν σε διαδικασίες επιδεικνύοντας την υψηλότερη δυνατή αποτελεσματικότητα και εκλεκτικότητα απαιτεί το σωστό χειρισμό των ενεργειακών και στερεοχημικών χαρακτηριστικών των μη-ομοιοπολικών, διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μέσα στο πλαίσιο μιας προσδιορισμένης μοριακής αρχιτεκτονικής.

(*Ανάγκη ακριβούς στερεοδομής – κρυσταλλογραφία*)

An Introduction to the Crystallography of Supramolecular Compounds; J.L. Atwood.

Crystallography of Supramolecular Compounds

Proceedings of the NATO Advanced Study Institute

Series: [NATO Science Series C](#), Vol. 480

Tsoucaris, Georges; Atwood, J.L; Lipkowski, Janusz (Eds.) 1996, pp.1-6

Για το σκοπό αυτό, κάποιος μπορεί να αντλήσει έμπνευση από την πρωτοτυπία και την «επινοητικότητα» των βιολογικών διεργασιών καθώς και να παραδειγματιστεί από την υψηλή αποτελεσματικότητα, εκλεκτικότητα και ποικιλία που αυτές έχουν. Η χημεία, όμως, δεν περιορίζεται σε συστήματα παρόμοια με αυτά που μελετά η βιολογία αλλά είναι ελεύθερη να δημιουργήσει καινούργια είδη και να ανακαλύψει καινούργιες διαδικασίες (***Βιομιμητική***).

Βασικές λειτουργίες των υπερμοριακών συστημάτων

Η πρόσδεση υποστρώματος (substrate: σ) στον υποδοχέα του (receptor: ρ) οδηγεί στη δημιουργία του υπερμορίου (supermolecule: $\rho\sigma$) μέσω μιας διαδικασίας **μοριακής αναγνώρισης**.

Εάν, επιπροσθέτως των περιοχών πρόσδεσης, ο υποδοχέας μπορεί να προκαλέσει **χημικό μετασχηματισμό** (chemical transformation) στο προσδεδεμένο υπόστρωμα λέμε ότι συμπεριφέρεται σαν ένα υπερμοριακό αντιδραστήριο ή υπερμοριακός καταλύτης.

Ένας λιπόφιλος, μεμβρανο-διαλυτός (membrane-soluble) υποδοχέας μπορεί να συμπεριφερθεί ως μεταφορέας (carrier) που προκαλεί την **translocation** (μεταφορά, διαμετάθεση, αλλόθεση) του προσδεδεμένου υποστρώματος.

Βασικές λειτουργίες των υπερμοριακών συστημάτων

Η μοριακή αναγνώριση, ο μετασχηματισμός και η μεταφορά (molecular recognition, transformation, translocation) αποτελούν τις *βασικές λειτουργίες των υπερμοριακών συστημάτων*. Πιο σύνθετες λειτουργίες μπορούν να προκύψουν από τη διάδραση (interplay) διαφόρων υπομονάδων πρόσδεσης ενός πολυτοπικού συνυποδοχέα (polytopic coreceptor) [βλέπε επόμενες διαφάνειες]

Εάν ορισμένα υπερμόρια με δεδομένες λειτουργικές ικανότητες συνδυαστούν σε οργανωμένα πολυμοριακά συγκροτήματα (polymolecular assemblies) μπορούν να οδηγήσουν στην ανάπτυξη *μοριακών μηχανών* (molecular devices). [βλέπε σχήμα]

CHEMISTRY

MOLECULAR

SUPRAMOLECULAR

POLYMOLECULAR

Organized
Assemblies

MOLECULAR AND
SUPRAMOLECULAR
DEVICES

SYNTHESIS

Covalent
Bonds

RECEPTOR

COMPLEXATION

Intermolecular
Bonds

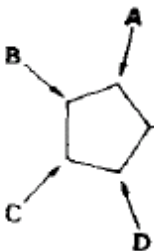
SUPERMOLECULE

RECOGNITION

TRANSFORMATION

TRANSLOCATION

SUBSTRATE



B

A

D

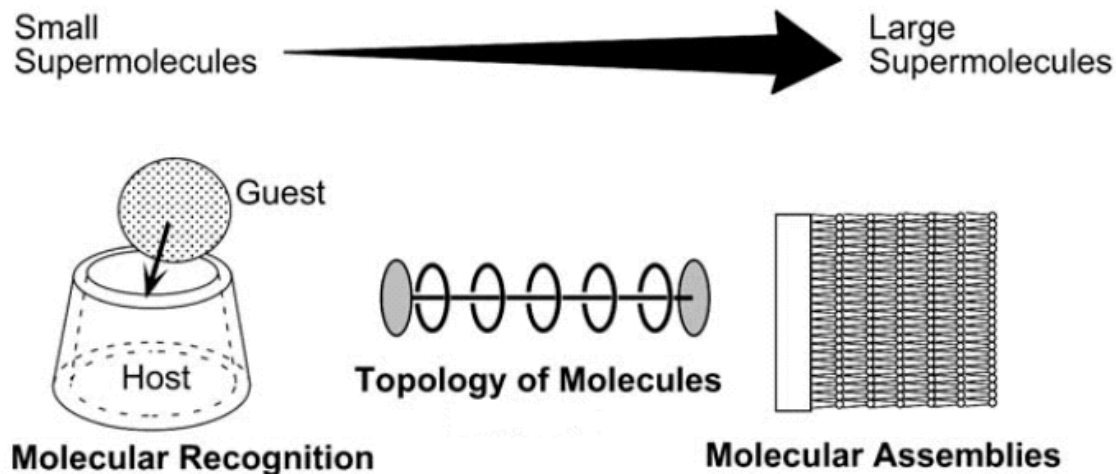
C

B

Το πεδίο της υπερμοριακής χημείας, (Lehn: the designed chemistry of the intermolecular bond) είναι τεράστιο και αναπτύσσεται διαρκώς και ταχύτατα προς όλες τις κατευθύνσεις που αφορούν στα φυσικά και βιολογικά φαινόμενα της μοριακής επιστήμης.

Θα εξετάσουμε μερικές μόνο όψεις αυτού του πεδίου ακολουθώντας μια κατηγοριοποίηση που σχετίζεται περισσότερο με το μέγεθος του τελικού υπερμοριακού συστήματος ως εξής [Ariga & Kunitake, 2006]:

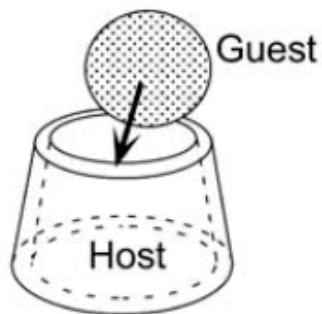
- (i) Μοριακή αναγνώριση (χημεία ξενιστή-ξενιζομένου). Εν γένει έχει να κάνει με τα μικρότερα υπερμοριακά συστήματα και περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ λίγων μορίων.
- (ii) Χημεία αρχιτεκτονικής υπερμορίων σε συγκεκριμένα σχήματα (μοριακές μηχανές)
- (iii) Χημεία πολυπληθών μοριακών συγκροτημάτων (molecular assemblies)



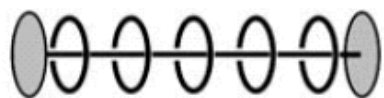
Small
Supermolecules



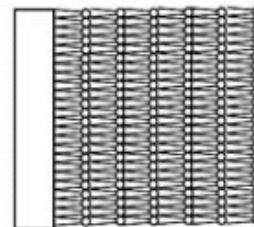
Large
Supermolecules



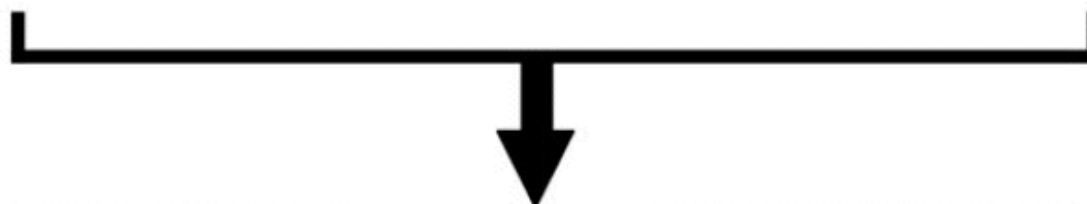
Molecular Recognition



Topology of Molecules

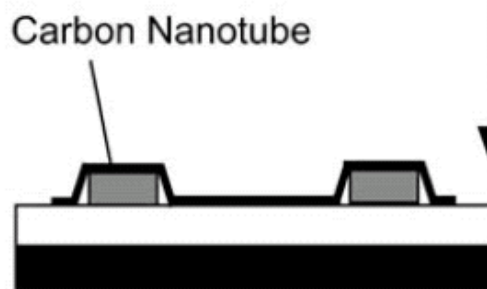


Molecular Assemblies



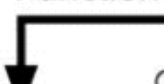
Technologies for Future

*Sophisticated Supermolecules
Developed in the Past*



Nanotechnology

Novel
Function



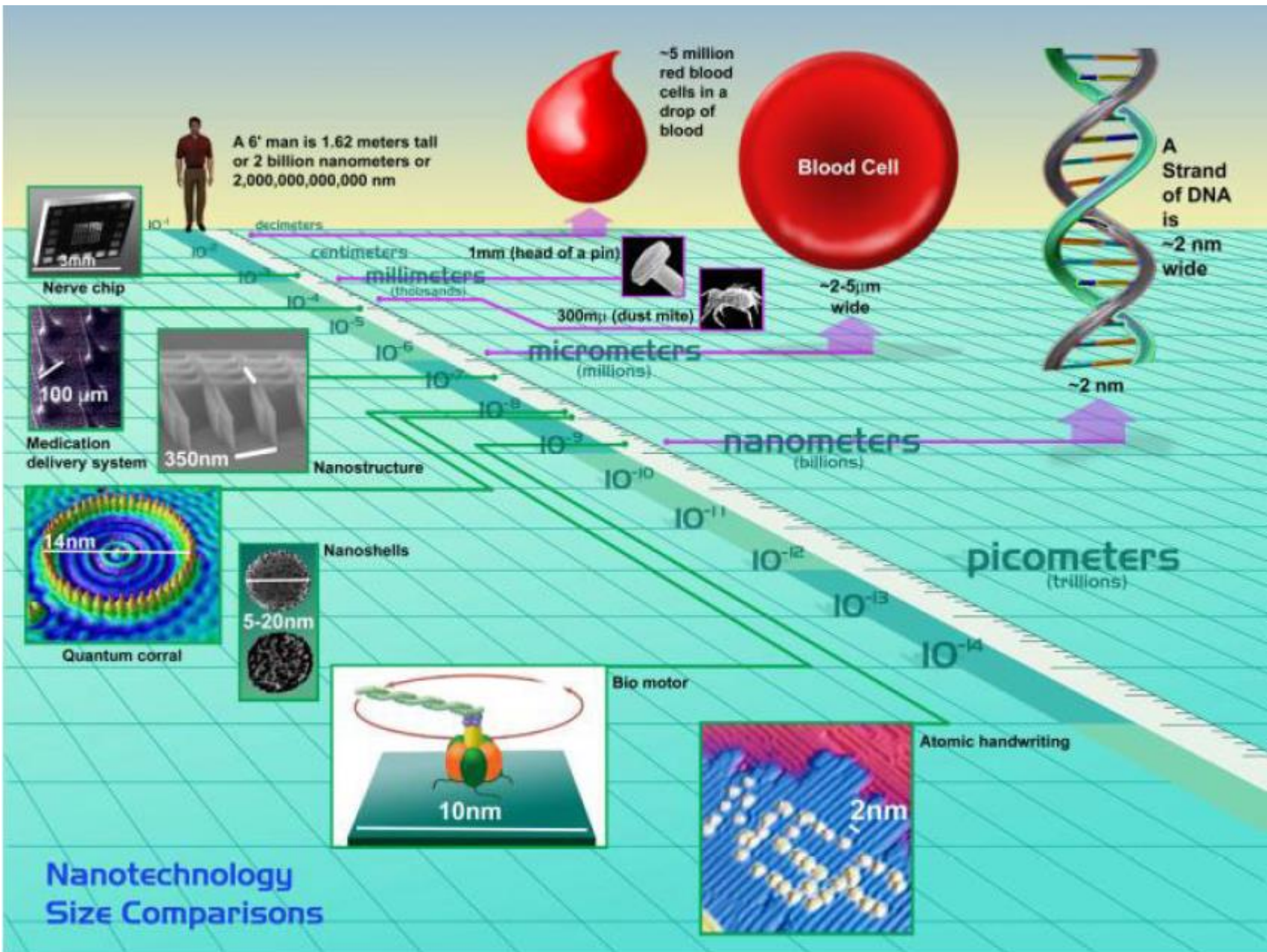
Specimen
Target



Cell Membrane



Bio-Supermolecules



**Nanotechnology
Size Comparisons**

Νανοεπιστήμες και Νανοτεχνολογία

Κατασκευή δομών και διατάξεων νανοσκοπικών διαστάσεων

2 προσεγγίσεις

- **από πάνω προς τα κάτω (top – down)** Μικροηλεκτρονική σε νανόδιαστάσεις
 - * Φωτολιθογραφία (photolithography), λιθογραφία δέσμης σωματιδίων (particle beam lithography)
 - * Μοριακή επιταξία δέσμης (molecular beam epitaxy, MBE)
 - * Εκτύπωση με ψεκασμό (inkjet printing)
 - * Λιθογραφία ακίδας σάρωσης (scanning probe lithography)
- **από κάτω προς τα πάνω (bottom - up)**
 - * Αυτο – συναρμολόγηση (self-assembly) δομικών στοιχείων περιγράφει την αυτόνομη οργάνωση δομικών στοιχείων σε μοτίβα ή δομές χωρίς εξωτερική παρέμβαση και μπορεί να παρατηρηθεί σε όλες τις κλίμακες μεγεθών
 - * Αυτο – οργάνωση (self – organization) συστήματος περιγράφει εν γένει τη συλλογική συμπεριφορά δομικών στοιχείων σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ τους

Αυτο-συναρμολόγηση και αυτο-οργάνωση

Χαρακτηριστικό των διεργασιών αυτών είναι η έλλειψη κεντρικού ελέγχου πάνω στα μέρη. Αντίθετα ο 'έλεγχος' της δομής είναι διανεμημένος σε όλο το σύστημα. Όλα τα μέρη παρόλο που αλληλεπιδρούν μόνο μεταξύ τους συνεισφέρουν εξίσου στην αυτο-οργάνωση του συστήματος.

Παράδειγμα

Η εμφάνιση αυθόρμητης μαγνήτισης των σιδηρομαγνητικών υλικών κάτω από μηδενικό μαγνητικό πεδίο σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς τα spin οργανώνονται μεταξύ τους.

Τα spin αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σε περιορισμένη χωρική έκταση. Ωστόσο, το τελικό υλικό σαν 'όλον' εμφανίζει κάτω από το κρίσιμο σημείο μαγνήτιση, χαρακτηριστικό το οποίο δεν αναφέρεται σε κάποιο spin ξεχωριστά.

Επιπλέον, τα αυτο-οργανούμενα συστήματα εμφανίζουν συνολικά νέες ιδιότητες σε κάθε επίπεδο οργάνωσης εν συγκρίσει με το αμέσως προηγούμενο επίπεδο.

Η αυτοοργάνωση και αυτο-συναρμολόγηση μπορούν να παρατηρηθούν σε πολλαπλά επίπεδα. Δομές οι οποίες προκύπτουν με αυτο-οργάνωση των μερών ενός συστήματος αποτελούν τις δομικές μονάδες για εκ νέου αυτο-οργάνωση σε ανώτερο επίπεδο.

Science, (1991), Vol 254, Issue 5036, 1312-1319

Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures

GM Whitesides, JP Mathias, and CT Seto

Μοριακή αυτο-συναρμολόγηση είναι η αυθόρμητη συναρμογή μορίων κάτω από συνθήκες ισορροπίας προς σχηματισμό συσσωματωμάτων που συγκρατούνται με μη-ομοιοπολικούς δεσμούς.

Η μοριακή αυτο-συναρμολόγηση είναι κυρίαρχη σε όλα τα βιολογικά συστήματα και αποτελεί τη βάση για το σχηματισμό ευρείας ποικιλίας πολύπλοκων βιολογικών δομών.

Η κατανόηση της αυτο-συναρμολόγησης και των μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και συνδέουν συμπληρωματικές μοριακές επιφάνειες προς σχηματισμό βιολογικών συσσωματωμάτων είναι θεμελιώδους σημασίας για τη δομική βιοχημεία.

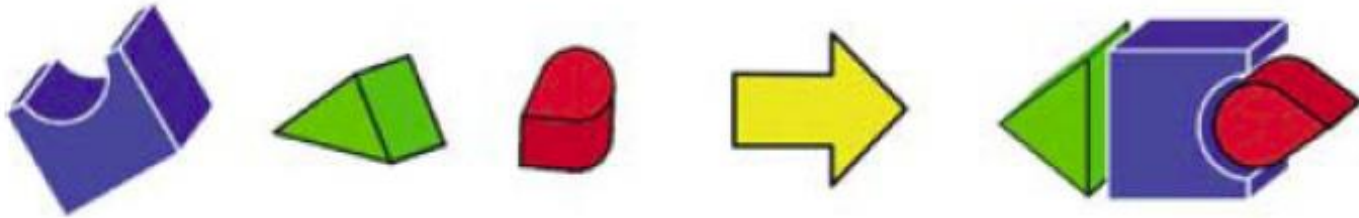
Science, (1991), Vol 254, Issue 5036, 1312-1319

Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures

GM Whitesides, JP Mathias, and CT Seto

Η αυτο-συναρμολόγηση, επίσης, αναδύεται ως μια νέα στρατηγική στη χημική σύνθεση που μπορεί να οδηγήσει σε μη-βιολογικές δομές με διαστάσεις 1 έως 10^2 νανόμετρα (με μοριακές μάζες 10^4 to 10^{10} daltons). Οι μεγαλύτερες από τις δομές που ανήκουν σε αυτά τα όρια είναι απρόσιτες μέσω χημικής σύνθεσης. Επομένως, η ικανότητα παρασκευής τους ανοίγει ένα δρόμο για την προσέγγιση δομών συγκρίσιμων σε μέγεθος (και πιθανά συμπληρωματικών ως προς τη λειτουργία) με αυτές που παρασκευάζονται με μικρολιθογραφία και άλλες τεχνικές microfabrication.

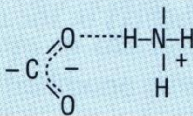
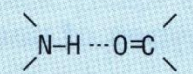
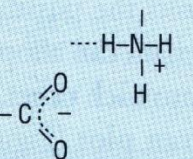
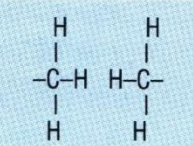
Η μοριακή αυτο-συναρμολόγηση (molecular self-assembly) αναλαμβάνει το ρόλο της δημιουργίας συσσωματωμάτων μορίων που εμφανίζουν προσανατολισμό υψηλής τάξης σε μία, δύο ή τρεις διαστάσεις.

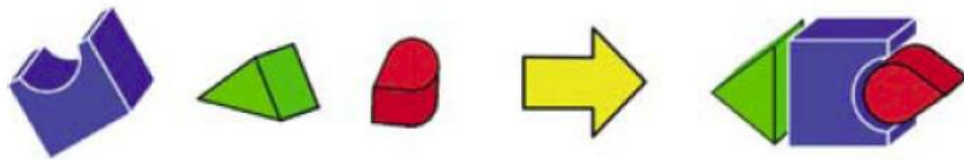


Τα συσσωματώματα (assemblies, aggregates) συγκρατούνται με ομοιοπολικούς δεσμούς ή κατά κανόνα με μη ομοιοπολικούς όπως δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals ή μέσω αλληλεπιδράσεων ηλεκτρονίων π-π.

Επιπλέον, σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των συσσωματωμάτων παίζει και το σχήμα των μορίων τα οποία πρέπει να εμφανίζουν συμπληρωματικότητα ως προς τη γεωμετρία τους.

Chemical Interactions that Stabilize Polypeptides

Interaction	Example	Distance dependence	Typical distance	Free energy (bond dissociation enthalpies for the covalent bonds)
Covalent bond	$-C_{\alpha}-C-$	-	1.5 Å	356 kJ/mole (610 kJ/mole for a C=C bond)
Disulfide bond	$-Cys-S-S-Cys-$	-	2.2 Å	167 kJ/mole
Salt bridge		Donor (here N), and acceptor (here O) atoms <3.5 Å	2.8 Å	12.5–17 kJ/mole; may be as high as 30 kJ/mole for fully or partially buried salt bridges (see text), less if the salt bridge is external
Hydrogen bond		Donor (here N), and acceptor (here O) atoms <3.5 Å	3.0 Å	2–6 kJ/mole in water; 12.5–21 kJ/mole if either donor or acceptor is charged
Long-range electrostatic interaction		Depends on dielectric constant of medium. Screened by water. $1/r$ dependence	Variable	Depends on distance and environment. Can be very strong in nonpolar region but very weak in water
Van der Waals interaction		Short range. Falls off rapidly beyond 4 Å separation. $1/r^6$ dependence	3.5 Å	4 kJ/mole (4–17 in protein interior) depending on the size of the group (for comparison, the average thermal energy of molecules at room temperature is 2.5 kJ/mole)



Τόσο οι αλληλεπιδράσεις όσο και το σχήμα μπορεί να χαρακτηρίζονται από **κατευθυντικότητα** και **εκλεκτικότητα** χωρίς, ωστόσο, αυτό να αποτελεί τον κανόνα. Γενικά ωστόσο, καμία από τις δύο αυτές περιπτώσεις δε παίζει σημαντικότερο ρόλο από την άλλη στη σταθεροποίηση του συσσωματώματος. Ο όρος **μοριακή αναγνώριση** (molecular recognition) περιγράφει την αμοιβαία αναγνώριση και αλληλεπίδραση (για το σχηματισμό συσσωματώματος στην προκειμένη περίπτωση) δύο μορίων η οποία εκρέει από τα συμπληρωματικά χαρακτηριστικά τους όσον αφορά το σχήμα και το είδος τους.

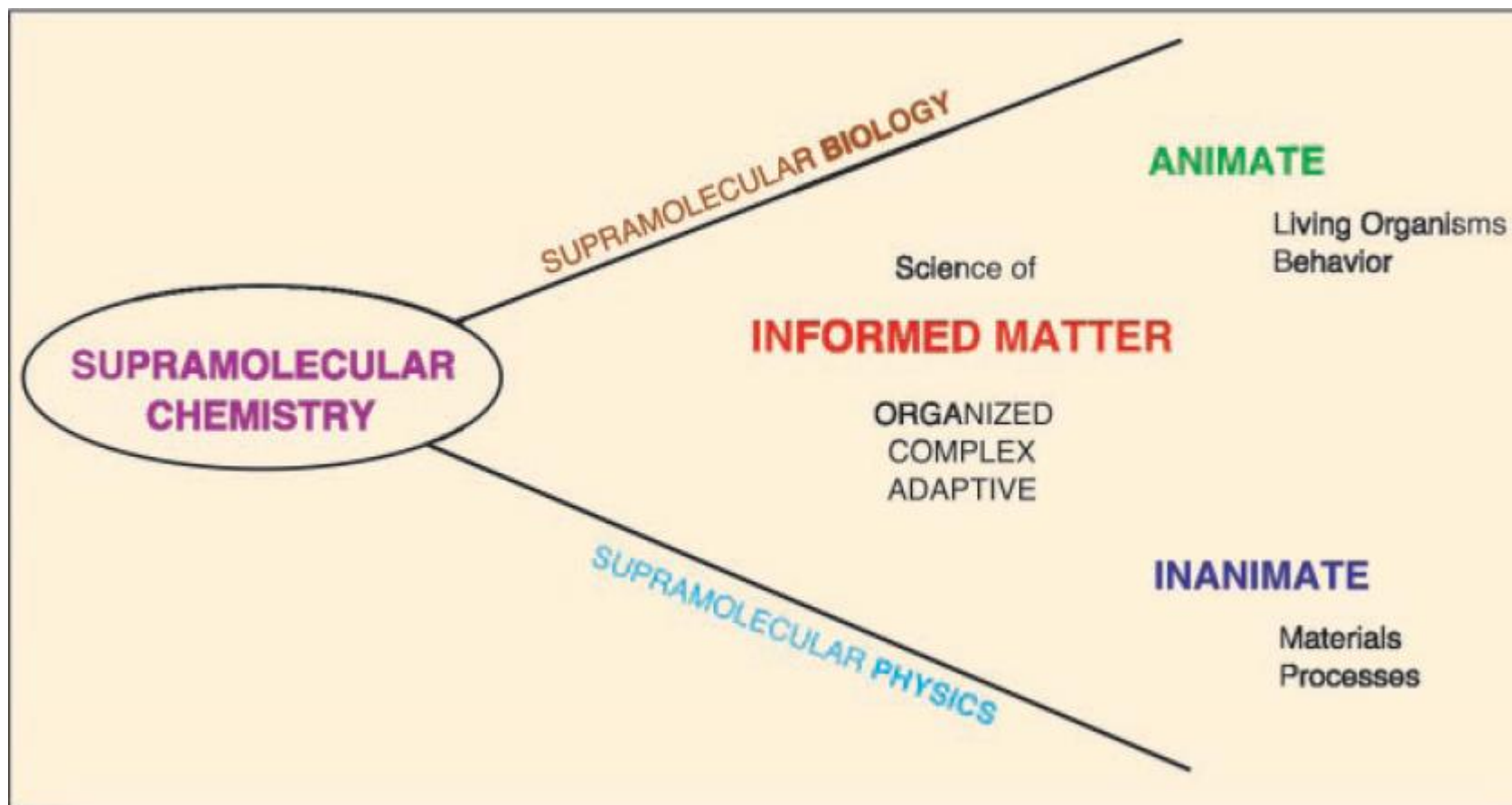
Η μοριακή αυτο-συναρμολόγηση μέσω μη ομοιοπολικών δεσμών περιγράφεται από τον όρο **υπερμοριακή αυτο-συναρμολόγηση (supramolecular self-assembly)**.

Η **αντιστρεψιμότητα** που προσφέρεται από την ασθενή φύση των μη ομοιοπολικών δεσμών επιτρέπει στα μόρια δυναμικά να βελτιστοποιήσουν τις θέσεις τους με ακρίβεια προς μία σταθερή, καλώς ορισμένη, νανοσκοπική αρχιτεκτονική. Επιπλέον, οι αυτο-συναρμολογούμενες δομές τείνουν να απομακρύνουν κάθε ατέλεια από τον όγκο τους και να αναδομούνται κατάλληλα σε αλλαγές του εξωτερικού περιβάλλοντος σε μια προσπάθεια να παραμείνουν όσο το δυνατόν πιο κοντά στο σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Toward Self-Organization and Complex Matter

Jean-Marie Lehn

29 MARCH 2002 VOL 295 SCIENCE www.sciencemag.org



Noncovalent interactions play critical roles in the biological world. Thus, with just a few building blocks, strands of nucleic acids allow huge amounts of information to be stored, retrieved, and processed via weak hydrogen bonds.

Similarly, a large array of signaling molecules within cells recognize subtle differences in protein surfaces.

Supramolecular chemistry has implemented these principles of molecular information in chemistry.

Through manipulation of intermolecular noncovalent interactions, it explores the storage of information at the molecular level and its retrieval, transfer, and processing at the supramolecular level via interactional algorithms operating through molecular recognition events based on well-defined interaction patterns (such as hydrogen bonding arrays, sequences of donor and acceptor groups, and ion coordination sites).

Its goal is to gain progressive control over the complex spatial (structural) and temporal (dynamic) features of matter through self-organization. This has first involved the design and investigation of pre-organized molecular receptors that are capable of binding specific substrates with high efficiency and selectivity.

Three main themes outline the *development of supramolecular chemistry*:

- (i) Molecular recognition between artificial receptors and their substrates relies on design and pre-organization and implements information storage and processing.
- (ii) The investigation of self-organization relies on design for inducing the spontaneous but controlled assembly of sophisticated supramolecular architectures. It implements programming and programmed systems.
- (iii) The third, emerging, phase introduces adaptation and evolution. It relies on self-organization through selection in addition to design, and implements chemical diversity and “informed” dynamics.

Molecular Recognition

Supramolecular chemistry first harnessed preorganization for the design of tailor-made molecular receptors effecting molecular recognition, catalysis, and transport on a variety of substrates, from metal ions to anions and chiral molecular substrates (1, 2). It also opened new vistas to chemical synthesis, establishing procedures for the construction of supramolecular entities and providing supramolecular assistance to synthesis in which noncovalent positioning of the components is followed by covalent bond formation (1, 6–8). Both areas will continue to provide access to highly sophisticated noncovalent and covalent entities.

Self-Organization

Beyond preorganization lies the design of programmed systems that self-organize through explicit manipulation of molecular recognition features, thereby directing the buildup from their components of supramolecular species and devices (1, 9–15). Such

molecular recognition–directed self-organization has given access to a range of supramolecular entities of truly impressive architectural complexity, making use of hydrogen bonding, donor-acceptor interactions, and metal coordination interactions for controlling the processes and holding the components together. Examples are inorganic and hydrogen-bonded multicomponent entities (6–15) and interlocked mechanically linked compounds (11, 16) that would otherwise have been too difficult to construct. In these programmed systems, the components must contain the information required for their assembly into a well-defined supramolecular entity through the operation of specific recognition algorithms. Understanding, inducing, and directing such self processes are key to unraveling the progressive emergence of complex matter. Self-organization is the driving force that led to the evolution of the biological world from inanimate matter (4, 5). The inclusion of dissipative nonequilibrium processes, like those present in the living world, constitutes a major goal and challenge for supramolecular chemistry.

Self-Organization Through Selection

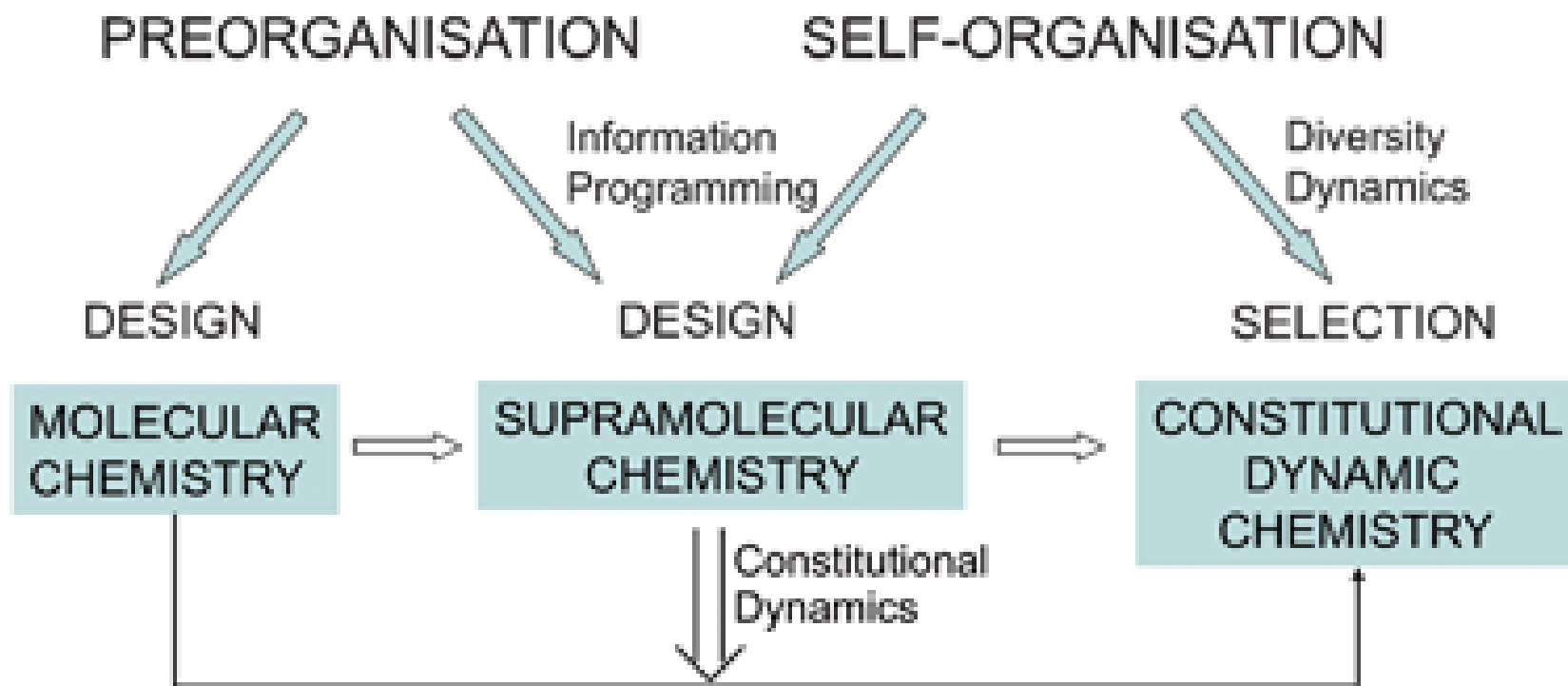
Supramolecular chemistry is dynamic by nature because of the lability of the interactions that connect the molecular components of a supramolecular entity. The reversibility of the associations allows a continuous change in constitution, either by internal rearrangement or by exchange, incorporation, and extrusion of components. Thus, supramolecular chemistry is a constitutional dynamic chemistry (CDC) generating constitutional diversity. It enables selection of a given constituent, made up of a well-defined set of components, from a pool of compounds with all possible constitutions, under the pressure of internal factors [intrinsic stability of the species, as in helicate self-recognition (17)] or external factors [interaction with species in the environment, as in anion binding by circular helicates (27)]. CDC may also be molecular; in this case, the components of the molecular entity are linked by covalent bonds that may form and break reversibly.

A specific expression of CDC is dynamic combinatorial chemistry (28–30). It rests on the dynamic generation of molecular and supramolecular diversity through the reversible connection of covalently or noncovalently linked building blocks, which gives access to

the full set of all combinations that may potentially exist. Addition of a receptor displaces the dynamic equilibrium toward the preferential formation of the best-binding constituent, in a target-driven selection of the fittest. This approach opens wide perspectives in a variety of areas of science and technology, such as the discovery of biologically active substances and of new materials.

CDC introduces a paradigm shift with respect to constitutionally static chemistry. The latter relies on design for the generation of a target entity, whereas CDC takes advantage of dynamic diversity to allow variation and selection (31, 32).

The implementation of selection in supramolecular chemistry introduces a fundamental change in outlook. Whereas self-organization by design strives to achieve full control over the output supramolecular entity by explicit programming, self-organization by selection operates on dynamic constitutional diversity in response to either internal or external factors to achieve adaptation in a darwinistic fashion.

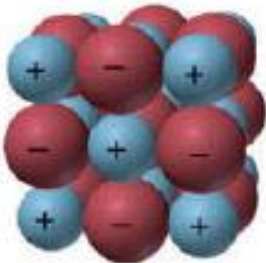

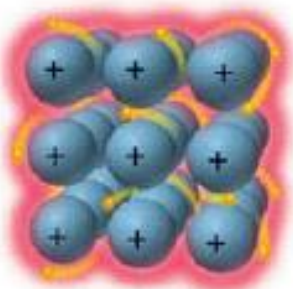


From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry

Jean-Marie Lehn

Chem. Soc. Rev., 2007, **36**, 151 - 160, DOI: 10.1039/b616752g

Bonding Forces versus Intermolecular Forces

Force	Model	Basis of Attraction	Energy (kJ/mol)	Example
<i>Bonding</i> Ionic		Cation–anion	400–4000	NaCl
Covalent		Nuclei–shared e^- pair	150–1100	H—H
Metallic		Cations–delocalized electrons	75–1000	Fe

Force	Model	Basis of Attraction	Energy (kJ/mol)	Example
<i>Intermolecular</i>				
Ion-dipole		Ion charge– dipole charge	40–600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \end{array}$
H bond	$\delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$ –A–H·····:B–	Polar bond to H– dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{H} \cdots \begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{H}$
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	$\text{H}-\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{Cl}$
Ion–induced dipole		Ion charge– polarizable e^- cloud	3–15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Dipole–induced dipole		Dipole charge– polarizable e^- cloud	2–10	$\text{H}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{Cl}$
Dispersion (London)		Polarizable e^- clouds	0.05–40	$\text{F}-\text{F} \cdots \text{F}-\text{F}$

Η φύση των υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων

Όπως τα άτομα αλληλεπιδρούν με γειτονικά άτομα με ισχυρές δυνάμεις που αποτελούν τους χημικούς δεσμούς έτσι και τα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων

=====

- Δεσμός υδρογόνου
 - Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (ιόν-ιόν, ιόν-δίπολο, δίπολο-δίπολο)
 - Υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις
 - π-π
 - Van der Waals
- =====

Γιατί οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις είναι τόσο σημαντικές;

«Εάν ο πολιτισμός μας επρόκειτο να καταστραφεί από κάποιο κατακλυσμό και θα μπορούσαμε να περάσουμε μόνο μια πρόταση στη γενιά που θα επιζούσε αυτή θα ήταν:

‘Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις προσδιορίζουν τον πληθυσμό των φάσεων της (μη-μεταλλικής) συμπυκνωμένης ύλης, των ατομικών και μοριακών συμπλεγμάτων και των βιομοριακών συσσωμάτων.’»

Richard Feynman in *Lectures on Physics*

Βιβλιογραφία

=====
Review Article

The Driving Forces in the Inclusion Complexation of Cyclodextrins

LEI LIU and QING-XIANG GUO

Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry **42**: 1–14, 2002.

=====
Jean-Marie Lehn

Supramolecular Chemistry -Scope and Perspectives

Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture)

Angew Chem. Int. Ed. Engl. 27 (1988) 89-112

=====
Crystallography of Supramolecular Compounds

Proceedings of the NATO Advanced Study Institute

Series: [NATO Science Series C](#), Vol. 480

Tsoucaris, Georges; Atwood, J.L.; Lipkowski, Janusz (Eds.) 1996, Kluwer Academic Publishers. Printed in Netherlands.

=====
Supramolecular Chemistry

Jonathan W. Steed & Jerry L. Atwood

John Wiley & Sons, Ltd, 2000

=====
Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications

Katsuhiko Ariga & Toyoki Kunitake

Springer, 2006

Βιβλιογραφία

=====

Supramolecular Chemistry

Paul D. Beer, Philip A. Gale and David K. Smith
Oxford University Press, 1999

=====

Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives

Jean-Marie Lehn
VCH, 1995

Συνυποδοχείς και πολλαπλή αναγνώριση
(Από βιβλίο Lehn pp.37-39)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Dimensions of biomolecules, particles and cells

